МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

КРИВЕНКО ПАВЛО ВАСИЛЬОВИЧ
ЦАПКО ЮРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ
ГУЗІЙ СЕРГІЙ ГРИГОРОВИЧ

ВОГНЕЗАХИСТ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ З ДЕРЕВИНИ

ТЕОРІЯ ТА ПРАКТИКА

під редакцією доктора технічніх наук, професора Кривенка П.В.

Харків-2018

УДК 666.9
ББК 38.3

Рецензенти:

Гивлюд М.М., Професор кафедри будівельного виробництва Національного університету "Львівська політехніка", доктор технічних наук, професор;

Бєліков А.С., Завідувач кафедри життєдіяльності Придніпровської державної академії будівництва і архітектури, доктор технічних наук.

Надруковано за рішенням науково-технічні ради УкрНДІВМ КНУБА, протокол № 44 від 27-травня-2016 р.

Кривенко П.В., Цапко Ю.В., Гузій С.Г.

Вогнезахист будівельних конструкцій з деревини. Теорія та практика: могнографія. / Кривенко П.В., Цапко Ю.В., Гузій С.Г. – Харків: Видавництво та друкарня ПП «Технологічний Центр», 2018. – 348 с., 176 іл., 70 табл., 425 бібліогр. назв.

ISBN 978-617-7319-19-0

Викладено теоретичні й практичні основи вогнезахисту дерев'яних будівельних конструкцій. На підставі проведеного наукового аналізу показано, що розклад деревини від дії високої температури визначає надійність і довговічність будівельних конструкцій. Розкрито особливості процесу втрати маси під час експлуатації вогнезахищеної деревини, зниження швидкості вигоряння залежно від властивостей захисного покриття. Експериментально визначено основні експлуатаційні властивості вогнезахисних засобів та встановлено придатність їх до застосування в будівельних конструкціях, приведені технічні рішення та рекомендації щодо практичної реалізації вогнезахисту на об'єктах будівництва застосування, отримання та експлуатацію матеріалів.

Призначено для фахівців і науковців, які здійснюють практичну і наукову діяльність у сфері захисту будівельних конструкцій.

ISBN 978-617-7319-19-0

Присвячено сторіччю від дня народження засновника наукової школи лужних алюмосилікатних матеріалів Глуховського Віктора Дмитровича



Доктор технічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки, лауреат Державної премії України (1999), за цикл робіт «Теоретические основы, экологические аспекты, практика переработки и использования отходов металлургической, горнодобывающей и химической промышленности в строительстве и производстве строительных материалов»

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА

Капітальне будівництво та реконструкція існуючих об'єктів цивільного, промислового та спеціального призначення, пов'язане з використанням різноманітних будівельних матеріалів, у тому числі целюлозовмісних (деревина, деревоволокнистих та паперових матеріалів), які високочутливі до впливу полум'я, високої температури, вологості та атмосферного пошкодження, тобто здатністю зберігати функціональні властивості в умовах експлуатації. А тому на сьогодні найбільш ефективним методом поліпшення комплексу властивостей деревини: підвищення вогнестійкості, гідрофобності, міцності та довговічності, є модифікування її неорганічними та органічними речовинами.

Основна область застосування модифікованих матеріалів, зокрема, деревини – конструкції, що працюють в умовах підвищеної вологості та в умовах дії хімічного і термічного впливу: елементи градирень, складів зберігання хімікатів, добрив, а також споруди масового перебування людей.

З урахуванням цих проблем прийнято нормативні документи, зокрема, ДБН В.2.6-161, який вимагає при проектуванні конструкції з деревини враховувати їх умови експлуатації та довговічність (стійкість термічного впливу, корозійність та водопоглинання), а також ДБН В.1.1-7, який вимагає проводити захисне оброблення будівельних матеріалів проти впливу вогню.

Сольові антипірени, що входять до складу захисних засобів за ГОСТ 28815, якими оброблюють дерев'яні конструкції від гниття та займання, містять у своєму складі високотоксичні речовини, а під час експлуатації під дією вологого повітря вимиваються з деревини, що призводить до обмеження терміну їх експлуатації. Застосування екологічно безпечних речовин потребує проведення фундаментальних досліджень, як зміни структури поверхні деревини при обробленні, так і впливу на стійкість модифікованих виробів умов експлуатації середовища. Крім того, недостатньо вивчено механізм термічної деструкції виробів з деревини, що не уможливлює отримування об'єктивної інформації про характер процесів, які відбуваються при їх експлуатації, а відсутність теоретичних уявлень про кінетику руйнування матеріалів в експлуатаційних середовищах та вплив на їх стійкість сумішей неорганічних та органічних речовин суттєво обмежує масштаби і перспективи використання цих матеріалів.

Модифіковані матеріали це вироби з комплексом заданих властивостей, що забезпечуються складом і властивостями захисних засобів та технологією оброблення. При управлінні структурою і властивостями модифікованих матеріалів необхідно використовувати теоретичні уявлення про основоположні принципи їх структуроутворення, а також технологічні можливості підвищення їх стійкості в будівельних виробах з прогнозуванням довговічності.

Поданий у монографії матеріал має важливе значення, оскільки дозволяє вирішити наступні завдання: раціонально використовувати вироби у виробництві будівельних конструкцій, розширити сировинну базу, розробити нові ефективні модифікатори, застосовувати нові технології модифікування, що сприяють формуванню більш досконалої структури виробу, стійкого до руйнування.

РОЗДІЛ 1
ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВОГНЕЗАХИСТ ДЕРЕВИНИ

Останнім часом в Україні підвищилась зацікавленість до результатів наукових розробок в області створення високоефективних засобів захисту будівельних конструкцій від впливу пожежі та їх впровадження. В зв’язку з цим визначається необхідність розвитку робіт в даному напрямку з наданням особливої уваги розробці ефективних вогнезахисних покриттів з метою їх використання при спорудженні як об’єктів загальнобудівельного, так і спеціального призначення, де використання антипіренних сумішей малоефективне.

Відомі методи забезпечення необхідної межі вогнестійкості дерев’яних будівельних конструкцій (рис. 1.1) (обетонювання, оштукатурювання цементно-пісочними розчинами, використання цегельної кладки) малоефективні, а нанесення полегшених матеріалів і легких заповнювачів – спученого перліту й вермикуліту, мінерального волокна, що володіють високими теплоізоляційними властивостями або основаних на використанні плитних і листових теплоізоляційних матеріалів (гіпсокартонних і гіпсоволокнистих листів і ін.) для зовнішніх конструкцій призводить до значних матеріальних затрат та збільшення об’єму конструкції.



Рис. 1.1. Способи та засоби вогнезахисту деревяних будівельних конструкцій

Для вогнезахисту будівельних конструкцій знайшли широке застосування спеціальні покриття та органічній основі, а саме, наприклад, добавки до поліолефіну застосовують хлорпарафіни, які добре поєднуються з полімером, досить ефективні, однак можуть утворювати височи; гексахлорціклопентадіен, його димери і аддукти з бутадієном, дівінілбензолом, ціклооктадіеном, дивиніл-бензолом або малеїновим ангідридом; броморганічних ціклоаліфатіческіе з'єднання – гексабромціклододекан, тетрабромціклооктан та ін., які при дії високої температури виділяють токсичні продукти горіння [1]. Підвищити ефективність вогнезахисного покриття уможливлює, крім виділення парів води та інертних газів і утворення на поверхні будівельної конструкції спученого шару коксу, який у значній мірі знижує процеси передачі тепла до матеріалу [4, 5].

Особливість вогнезахисту будівельних конструкцій полягає в створенні на поверхні елементів конструкцій теплоізолюючих екранів, що витримують високі температури й безпосередню дію вогню, наявність яких дозволяє сповільнити прогрівання матеріалу й зберігати конструкції свої функції при пожежі протягом заданого періоду часу та переводить деревину до важкогорючих матеріалів.

Для захисту від загоряння фахівці продовжують рекомендувати в основному сполуки фосфору, бору, галогеніди, відомі ще з часів Гей-Люссака . Встановлено, що більш ефективними антипіренами на основі фосфоровмісних сполук є полімерні конденсовані форми, за вмісту поліфосфату амонію, коефіцієнт спучування вогнезахисної композиції збільшується у десятки разів.

Найпростіші високотемпературні і вогнезахисті засоби на основі неорганічних в'яжучих матеріалів містять у своєму складі зв'язану воду, яка під час нагрівання випаровується і блокує перенос тепла до захищаємої поверхні, де у якості зв'язки використовують натрієве рідке скло, портландцемент, глиноземистий цемент, фосфатні і алюмосилікатні в'яжучі [2]. Однак, такі покриття є недовговічними та не ефективними, а також не забезпечують достатньої адгезійної міцності, оскільки вони мають великий температурний коефіцієнт лінійного розширення.

Аналізуючи результати щодо розробки вогнезахисних покриттів на основі геоцементів (ТУ У В.2.7-16403272.001-97) встановлено необхідність нанесення на будівельну конструкцію значної товщини захисного шару покриття при експлуатації стає жорстким (низька еластичність), що призводить до втрати адгезійних властивостей і осипання під дією коливань температури та вологості.

Перспективним напрямком досліджень є підвищення вогнестійкості будівельних конструкцій за допомогою епоксидних композицій, які модифіковано мінеральними дисперсними наповнювачами і антипіренами, однак такі покриття відносяться до матеріалів з високою димоутворювальною здатністю і токсичністю продуктів горіння [3].

За останні роки з запропонованого напрямку досліджень відомі роботи, які направлені на синтез покриттів з використанням органічних лаків, тугоплавких оксидів і силікатів, які в процесі нагрівання утворюють термо- і жаростійкі керамічні фази [4]. Найбільш розповсюджені емалеві та склокристалічні покриття, проте вони не можуть забезпечити надійного захисту конструкцій в умовах

температур понад 1000 ºС, оскільки за вищих температур експлуатації проходить руйнування органічної складової, а нанесене покриття стає пористим, що значно погіршує його експлуатаційні властивості.

Ефективність застосування вогнезахисних покриттів на основі органічних речовин показана в роботах [4, 5], де за рахунок дії антипіренів та спінювачів можливо значно впливати на формування порового шару пінококсу, а також на підвищення стійкості, щільності і міцності коксового шару внаслідок направленого формування полімерних добавок. Однак ці дослідження направлені для виготовлення полімерно-неорганічних вогнезахисних покриттів, які не можуть забезпечити вогнестійкість будівельних конструкцій протягом досить тривалого часу, димоутворювальну здатність та є надто дорогими. Відомі роботи по вивченню взаємодії поліфосфату амонію з тальком та встановлено взаємодію продуктів його розкладу за температури понад 600 ºС з утворенням великої кількості аморфних з'єднань, збільшення нелеткого залишку та утворення однорідного гомогенного шару [5, 6]. У вказаних роботах наведені компонентні склади, їх ефективність та термічні характеристики покриття, структурні перетворення та зміни фазового складу в процесі експлуатації. Встановлено, що у формуванні їх прогнозованого рівня якості, зокрема, функціональності та довговічності покриттів, важливе місце займають вид плівкоутворювача вихідної композиції, вид наповнювача та структура покриття.

Спучуючі вогнезахисні матеріали діють за принципом істотного зниження теплопровідності утворених ними покриттів в результаті перетворення їх при інтенсивному тепловому впливі в пінококсові ніздрювату шари, які значно відсувають в часі як момент загоряння горючих конструкцій з дерева, пластмас, органічних пресматеріалів і т.п., так і нагрівання протягом заданого часу металевих конструкцій до неприпустимо високих температур, яка знижує їх конструкційну міцність.

Зазвичай вогнезахисне покриття містить наступні основні компоненти: каталізатор, що розкладається при підвищенні температури з утворенням неорганічної кислоти; вуглевод, при взаємодії якого з вказаною кислотою утворюється вуглецевий звуглений шар; вяжуче, яке при підвищенні температури розплавляється, що сприяє утворенню обутленного ізоляційного шару; спучувати агент, який розкладається одночасно з розплавленням вяжучого, виділяючи значну кількість негорючих газів, що супроводжується спінюванням і багаторазовим (до 40 разів) збільшенням товщини покриття, перетвореного в ізоляційний обвуглений шар, що захищає будівельну конструкцію від подальшого впливу підвищених температур [6].

Вогнезахисні спучуючі композиції являють собою досить складні багатокомпонентні системи, оскільки до їх складу входять три основні компоненти: каталізатор коксоутворення, коксоутворюючий і спінюючий агенти. В якості каталізатора, як правило, виступають фосфоріміщуючі з'єднання і найчастіше поліфосфат амонію (ПФА). Вміст ПФА у композиції в багатьох рецептурах пояснюється його участю в утворенні коксової структури. В якості сировини

для утворення вуглецевого каркасу спіненого шару, як правило, використовують поліспирти, а в якості порофору – органічні аміни або аміди, що виділяють при підвищених температурах негорючі гази – діоксид вуглецю, азот, аміак, які і спінюють систему. Найбільш популярними в сучасних рецептурах, що спучуються з поліспиртів є гліцерин і пентаеритрит, а з амінів – меламін і карбамід. Для виконання звичайних захисно-декоративних функцій і для тривалого збереження вогнезахисних характеристик в процесі експлуатації в якості плівкоутворювачів при виготовленні вогнезахисних композицій, що спучуються, найчастіше використовуються термопластичні полімери, а саме гомо- або сополімери вінілацетату або інші водно-дисперсійні в'яжучі.

У вихідному стані вогнезахисні композиції являють собою тверді гетерогенні, гетерофазні зернисті системи, що складаються з випадково розташованих часток розмірами від 1 до 40 мкм і великої кількості пор. Коли вогнезахисне покриття піддається нагріву, починається серія хімічних реакцій: поліфосфат амонію розкладається і виділяє фосфорну кислоту; фосфорна кислота викликає дегидрацію пентаеритриту або діпентаерітріта з утворенням сажі; меламін розкладається, виділяючи негорючі гази, які змушують сажу пінитися, тим самим утворюючи спучену структуру, що є високоефективною теплоізоляцією [6].

Недоліком спучуючих композицій, що наведені вище є їх невисока механічна міцність, можливе зниження вогнезахисних характеристик покриттів в процесі їх експлуатації внаслідок висолоутворення, висока вартість, а при тривалому вогневому впливі пінококс поступово вигоряє і після закінчення певного часу, як правило, не перевищує однієї години, механічно руйнується і відшаровується від поверхні.

Окрім того, температура утворення теплоізоляційного шару пінококсу становить понад 300 ºС, що неуможливлює застосування таких композицій для захисту деревини, інтенсивний розклад якої починається за температури 215 ºС, і постає питання щодо зниження температури утворення захисного шару для таких матеріалів.

1.1 Фізико-хімічні властивості виробів з деревини

Деревина – це продукт рослинного походження, за хімічним складом являє собою складний комплекс, що складається в основному з органічних речовин різного складу і структури. Найбільш значущими для характеристики рослинної сировини є целюлоза, геміцелюлоза і лігнін, істотне значення має вміст екстрактивних речовин, уронових кислот, зольних компонентів, а так само вуглеводний склад гідролізатів, що утворюються при кількісному гідролізі легко- і важкогідролізуємих полісахаридів і інших речовин (таблиця 1.1, 1.2) [7].

У середньому можна прийняти, що в деревині хвойних порід міститься (48...56) % целюлози, (26...30) % лігніну, (23...26) % геміцеллюлоз, що містять (10...12) % пентозанів і близько 13 % гексозанів; деревина листяних порід містить

Таблиця 1.1

Вміст органічних речовин у деревині різних порід

Органічні речовини	Вміст органічних речовин,% від маси абсолютно сухої деревини			
	сосни	ялини	бука	берези
Розчинні в ефірі	4,91	1,87	0,45	1,50
Розчинні в гарячій воді	2,98	3,19	3,41	2,30
Целюлоза, вільна від пентозанів	56,50	55,17	47,75	47,20
Лігнін	27,05	27,00	27,72	19,10
Пентозани	10,45	11,24	23,40	28,70

Таблиця 1.2

Особливості складу деревини заболоні і ядра сосни

Частина деревини	Склад,% від маси в абсолютно сухому стані				
	целюлози, вільної від пентозанів	лігніну	пентозанів	дубильнихречовин	золи
Заболонь	31,52	22,35	19,47	3,9	0,58
Ядро	32,91	21,07			

(46...48) % целюлози, (19...28) % лігніну, (26...35) % геміцеллюлоз, що містять (23...29) % пентозанів і (3...6) % гексозанів [8].

Целюлоза – це полісахарид, що побудований з елементарних ланок ангідро-D-глюкози та представляє собою полі-1,4-β-D-глюкопіранозил-D-глюкопіранозу [7, 8]. Макромолекула целюлози поряд з ангідроглюкозними ланками може містити залишки інших моносахаридів (гексоз та пентоз), а також уронових кислот. Характер та кількість таких залишків визначаються умовами біохімічного синтезу. Целюлоза – це головна складова частина клітинних стінок вищих рослин (рис. 1.2). Разом з речовинами, що її супроводжують, вона відіграє роль каркасу, який несе основне механічне навантаження.

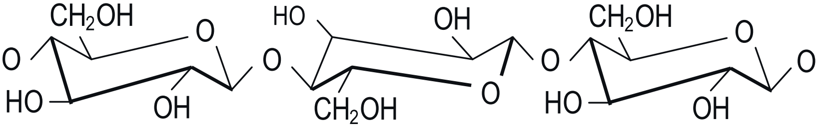


Рис. 1.2. Структурна схема целюлози

Ступінь полімеризації різна для різних препаратів целюлози: 10...12 тис. для бавовняної целюлози та целюлози луб’яних волокон; 2,5...3 тис. для деревної целюлози та 0,3...0,5 тис. для целюлози віскозного шовку.

Целюлоза має складну надмолекулярну структуру. На підставі даних рентгенографічних, електронографічних та спектроскопічних досліджень приймають, що целюлоза відноситься до кристалічних полімерів. Целюлоза має декілька структурних модифікацій, основні з яких природна целюлоза та гідратцелюлоза.

Наявність між елементарними ланками в макромолекулі целюлози ацетальних (глюкозидних) зв'язків обумовлює малу стійкість її до дії кислот, в присутності яких протікає гідроліз целюлози (рис. 1.3).

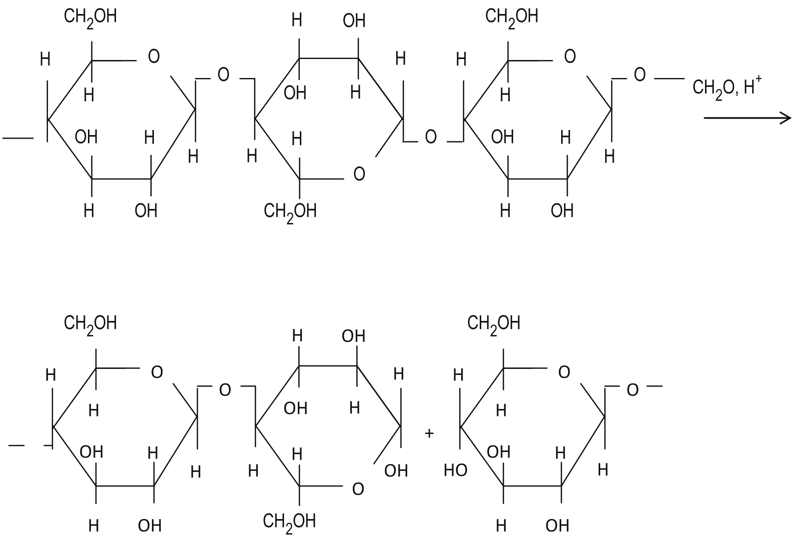


Рис. 1.3. Схема гідролізу целюлози

Продукти часткового гідролізу целюлози називаються гідроцелюлозою. В результаті гідролізу значно змінюються властивості целюлозного матеріалу – знижується механічна міцність волокон (зменшується ступінь полімеризації), збільшується вміст альдегідних груп та розчинність в лугах. Частковий гідроліз не змінює стійкості препарату целюлози до лужних обробок. Хімічний склад основних целюлозовмісних матеріалів коливається в незначних межах [8–13]. Наявність у деревині великої кількості целюлози зробило її поряд з бавовною найголовнішим джерелом сировини для одержання целюлози як напівфабрикату при виробництві целюлозовмісних матеріалів – паперу, віскозного шовку, нітроцелюлози та інших речовин. Целюлозні матеріали мають істотні недоліки: легку займистість і горючість.

Для з'ясування поводження в цьому випадку речовин, що сповільнюють горіння (антипіренів), і властивостей вогнезахищених матеріалів необхідно, насамперед, ознайомитися з дією на целюлозу кислот, лугів і окислювачів.

За хімічною природою целюлоза представляє собою поліатомний спирт. Завдяки наявності в елементарній ланці макромолекули гідроксильних груп целюлоза вступає в реакцію з лужними металами та основами.

При дії на целюлозу концентрованих розчинів лугів поряд з хімічною реакцією протікають і фізико-хімічні процеси – набрякання целюлози та часткове розчинення її низькомолекулярних фракцій, структурні перетворення.

Взаємодія гідроокису лужного металу з целюлозою може протікати за двома схемами:

$$[C_6H_7O_2\,(OH)_3]n + nNaOH \rightleftarrows [C_6H_7O_2\,(OH)_2\,ONa]_n + nH_2O$$

$$[C_6H_7O_2\,(OH)_3]_n + nNaOH \rightleftarrows [C_6H_7O_2\,(OH)_3{\cdot}NaOH]_n$$

Реакційна здатність первинних та вторинних гідроксильних груп целюлози в лужному середовищі різна. Найбільш ярскраво виражені кислотні властивості у гідроксильних груп, що розташовані біля другого вуглецевого атома елементарної ланки целюлози, яка входить до складу гликолевого угрупування та які знаходяться в α- положенні до ацетального зв'язку.

Склад лужної целюлози залежить від умов її отримання, температури, характеру целюлозного матеріалу та ін. Важливою складовою частиною процесу взаємодії целюлози з лугами є набухання целюлози та розчинення її низькомолекулярних фракцій. Взаємодія целюлози з концентрованими розчинами NaOH широко використовується в текстильній промисловості при виробництві штучного волокна, простих ефірів целюлози. Взаємодія целюлози з іншими гідроокисами лужних металів протікає аналогічно реакції з їдким натром.

Особливе місце в ряду реакцій целюлози з основами займає її взаємодія з куприаміногідратом $[Cu(NH_3)_4]\,(OH)_2$, а також з рядом інших комплексних сполук міді, нікелю, кадмію, цинку – куприетилендіаміном $[Cu(en)_2]\,(OH)_2$ (en – молекула етилендіаміну), ніоксаном $[Ni(NH_3)_6]\,(OH)_2$, ніоксеном $[Ni(en)_3]\,(OH)_2$, кадоксеном $[Cd(en)_3]\,(OH)_2$ та інші. В цих продуктах целюлоза розчиняється.

Шляхом розчинення целюлози в куприаміногідраті отримують концентровані (вміст целюлози 6...12 %) в'язкі розчини, які застосовуються для формування гідратцелюлозного волокна. Осадження целюлози з мідно-аміачного розчину здійснюється під впливом води, водних розчинів лугів або кислоти.

Під впливом окисників здійснюється часткове окиснення целюлози – процес, який успішно використовується в технології (вибілювання целюлози та бавовняних тканин, перед дозріванням лужної целюлози). Окиснення целюлози – побічний процес при облагородженні целюлози, приготуванні мідно-аміачного прядильного розчину, експлуатації виробів із целюлозних матеріалів. Залежно від характеру окисника окиснення целюлози може носити вибірковий та не вибірковий характер.

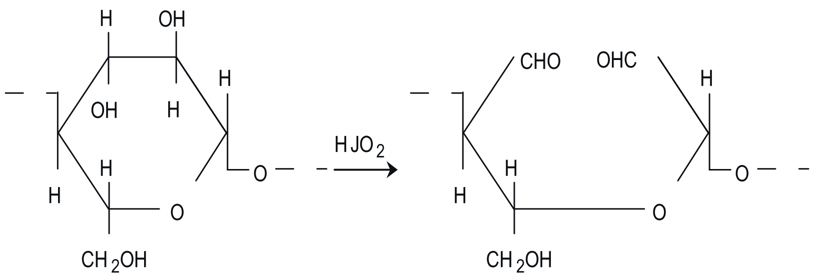


Рис. 1.4. Схема окиснення целюлози

До найбільш вибірково діючих окисників відносяться йодна кислота та її солі, які окислюють гликолеве групування елементарної ланки целюлози з розриванням піранового циклу (утворення діальдегідцелюлози):

Целюлоза так само, як крохмаль і цукор, відноситься до класу вуглеводів. Ретельне вивчення добре очищеної целюлози, отриманої з різних вихідних матеріалів, показало, що незалежно від джерела одержання целюлоза представляє собою продукт наступного елементарного складу: С – 44,4 %, Н – 6,17 %, О – 49,39 %, що приблизно відповідає формулі $C_6H_{10}O_5$ [14].

Процеси теплообміну та тепломасообміну, що відбуваються в матеріалах, залежать від температури, часу впливу, вологості і від теплофізичних властивостей матеріалів [15]. Питома теплоємність характеризує властивість матеріалу поглинати тепло при збільшенні температури. Питома теплоємність матеріалів різного волокнистого складу має значення, наведені в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3

Значення питомої теплоємності волокнистих матеріалів різного складу

Волокно	Питома теплоємність, Дж/(кг·К)
Триацетатне	2180
Вовняне	1890
Поліамідне	1840
Шовкове натуральне	1670
Віскозне	1630
Лляне	1510
Бавовняне	1380
Поліефірне	1130
Кремнеземне	360

Коефіцієнт температуропровідності характеризує швидкість вирівнювання температури в різних точках матеріалу. Чим більше температуропроводність, тим швидше у всіх точках матеріалу при його нагріванні або охолодженні встановиться однакова температура. Для текстильних матеріалів зміна температуропроводності залежить від зміни їх густини (таблиця 1.4).

Таблиця 1.4

Залежність коефіцієнта температуропровідності від густини матеріалу

Матеріал	Коефіцієнт температуропроводності, $м^2/с·10^{-7}$ при густині, $кг/м^3$		
	80	120	150
Бавовняна	12,84	11,88	11,11
Вовняна	7,17	5,77	–

До основних фізичних властивостей деревини належать: густина, вологоємність, водопоглинання, теплопровідність, теплоємність [14, 15].

Теплопровідність фанери залежить від породи і ступеня ущільнення деревини, направлення теплопередачі в листі, температури й вологості. Так, теплопровідність звичайної березової фанери оцінюється коефіцієнтом теплопровідності в межах 0,11...0,13 Вт/м·К, деревини берези – 0,18...0,27 Вт/м·К.

Теплоємність фанери, як і масивної деревини, залежить від вологості, температури, а також від наявності клейових речовин. Однак за винятком

спеціальних видів фанери, немає значної різниці між фанерою і деревиною, питома теплоємність якої дорівнює 1675 Дж/(кг·К). До того ж маса клею у фанері не більше 4...6 % [13].

Процес термічного розкладу целюлозовмісного матеріалу протікає послідовно у дві стадії [16]: з поглинанням енергії E_1 і виділенням енергії E_2. Кількість енергії, що поглинається, відповідає енергії, яка необхідна для порушення існуючого стану речовини і початку мимовільного процесу її перетворення в продукти, що мають більшу стійкість в умовах нагрівання. Ця реакція, властива усім горючим речовинам і, зокрема, целюлозним матеріалам, характеризується співвідношенням $E_2 > E_1$ і тому називається екзотермічною. Горючі речовини розрізняють по кількості енергії, що міститься в них і легкості її виділення. Для визначення пожежної небезпеки матеріалів найбільший інтерес представляє вивчення наступних величин:

1) кількість енергії E_1, яка необхідна для збудження процесу у матеріалі;

2) кількості тепла, що виділяється з матеріалу.

Проте можна вважати, що виділення тепла і підвищення температури відбуваються за рахунок окиснення продуктів розкладу матеріалу.

Загальна властивість целюлозних матеріалів виражається в їх здатності при розкладанні виділяти легкозаймисті гази та пари і залишати в звичайних умовах твердий залишок (вугілля) як кінцевий продукт піролізу.

При нагріванні целюлозних матеріалів високомолекулярні речовини, які входять до їх складу (целюлоза, лігнін, пентозани, гексозани), за високих температур виявляються малостійкими і розкладаються. Загальний напрямок цього розкладання такий, що зі складних речовин, які володіють високою молекулярною масою, утворюються більш прості і стійкі речовини. Ці продукти можуть у свою чергу проходити подальше розкладання. Так за температур 350...400 °С і вище відбувається розщеплення оцтової кислоти і метилового спирту з утворенням горючих газоподібних продуктів. Розкладання речовин проходить за такими схемами [17]:

1) $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$; 2) $2CH_3COOH \rightarrow (CH_3)_2CO + CO_2 + H_2O$;
3) $CH_3COOH \rightarrow CO + C_2H_6$; 4) $2CH_3COOH \rightarrow CO_2 + H_2O + CO + C_2H_6$;
5) $2CH_3OH \rightarrow 2H_2O + C_2H_4$; 6) $2CH_3COCH_3 \rightarrow C_2H_4 + 2CO + 2CH_4$.

Процес розкладання й окиснення целюлозних матеріалів у присутності кисню спрямований у кінцевому рахунку до утворення найпростіших продуктів розкладання: CO_2 і H_2O.

Вплив окремих хімічних складових частин целюлозних матеріалів на утворення і вихід продуктів розкладу може бути охарактеризовано в такий спосіб. Целюлоза і геміцелюлоза беруть участь в утворенні оцтової кислоти, смоли, газів і вугілля, але не беруть участь в утворенні метилового спирту. Лігнін відрізняється від целюлози при сухій перегонці головним чином здатністю утворювати метиловий спирт, на який витрачається до 16 % його метоксильних груп OCH_3 [18]. Крім цього, метоксильні групи лігніну входять у смолисті продукти, що утворюються, а

також беруть участь в утворенні метану. Крім метилового спирту, з лігніну виходять оцтова кислота, гази, смола і вугілля, причому останній у більшій кількості, ніж з целюлози (до 50 %). Газ, отриманий при сухій перегонці лігніну, більш багатий на горючі речовини і містить менше CO_2. При сухій перегонці лігніну так само, як і целюлози, виділяється тепло під час екзотермічної стадії процесу.

Горіння целюлозних матеріалів відбувається тільки за наявності в системі достатньої кількості кисню. Ланцюгове горіння супроводжується утворенням нестійких проміжних продуктів, що регенерують активні центри, які, продовжуючи ланцюг реакції, прискорюють весь процес [19]. Прикладом такої реакції може бути повільне окиснення метану [20, 21].

Для початку реакції передбачається наявність хоча б одного активного центру – атому кисню. Останній утворює з CH_4 нестійку проміжну сполуку CH_4O, яке у свою чергу реагує з молекулярним киснем. При цьому утворюється перекисна сполука – CH_4O_2 і атомарний кисень, що продовжує ланцюг реакції до утворення мурашиної кислоти – HCOOH.

Накопичення достатньої кількості активних центрів сприяє, внаслідок значного прискорення реакції окиснення в тепловий процес і зростанню температури суміші, її самозайманню [22]. Такий перехід був би завжди неминучий, якби всі поновлювані активні центри зберігалися. У дійсності ж поряд з виникненням ланцюгів відбувається їх обривання внаслідок адсорбції, при зіткненнях із продуктами реакції та інертними газовими молекулами або рекомбінації активних центрів, що призводить до розсіювання енергії активними молекулами.

Початок горіння целюлозовмісних матеріалів розглянемо з використанням мнемонічної схеми „класичного трикутника горіння (пожежі)” [23], що показує взаємозв'язки між горючою речовиною (ГР), окисником (ОК) та джерелом запалювання (ДЗ) (рисунок 1.5).

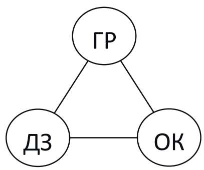


Рис. 1.5. Мнемонічна схема „класичного трикутника пожежі”

На характер протікання основного хімічного процесу горіння впливає низка фізичних процесів [24]. Найважливіші з них:

1) пересування реагуючих речовин і продуктів реакції (процес дифузії);
2) виділення і поширення тепла (процес теплопередачі);
3) гідродинамічні умови, що забезпечують перенесення тепла (конвекції).

Як відомо, усі хімічні реакції підрозділяються на гомогенні, що протікають в об'ємі, і гетерогенні, що відбуваються на поверхні розділу між фазами. Процес

горіння целюлозних матеріалів має гетерогенний характер. У зв'язку з цим виняткову роль у зазначеному процесі відіграють також розміри і природа поверхні твердої фази та її змінюваність.

Для виникнення горіння потрібна наявність системи, схильної до цього процесу (у розглянутому випадку – целюлозні матеріали і повітря) та імпульсу, що викликає хімічну реакцію горіння. В якості імпульсу можуть служити фізичні, хімічні і мікробіологічні процеси, що відбуваються в системі та сприяють утворенню тепла. В залежності від характеру цих процесів, імпульси відповідно підрозділяються на фізичний, хімічний і мікробіологічний [25].

В зв'язку з тим, що дія фізичного імпульсу на матеріал виражається безпосередньо у вигляді тепла, початкове утворення якого не є результатом хімічного процесу, що виникає в матеріалі, фізичний імпульс розглядається як тепловий. Полуменеве горіння целюлозних матеріалів обумовлюється тим, що вони виділяють горючі гази в такій кількості, що відповідають нижній концентраційній межі займання [26]. Полум'я, яке утворюється при цьому, випромінює досить велику кількість енергії, що відіграє важливу роль у поширенні вогню. Уявлення про силу випромінювання полум'я дають цифри, отримані, наприклад, для полум'я ацетилену. В ацетилені 28,2 % усього тепла випромінюється видимим полум'ям і 6,9 % – невидимим [27].

Якщо при розкладанні матеріалу виділяється недостатня кількість парів або газів, він буде горіти без полум'я – безпосередньо на поверхні (процес тління). Сильне випромінювання такої поверхні також служить причиною швидкого поширення тепла від палаючого матеріалу [26].

Так за температури до 280 °С у складі газоподібних продуктів, що виділяються, переважає CO_2 то за температури більше 280 °С картина різко змінюється [26]. Переважним елементом стають горючі гази – суміш вуглеводнів і водню, а теплотворна здатність газу різко зростає, досягаючи 4780 кал/м^3. Зміна характеру продуктів, що утворюються, пов'язано з виділенням тепла при температурі 280 °С, що складає до 6 % від теплоти згоряння [28, 29].

Незважаючи на існуючі відмінності целюлозовмісних матеріалів за складом і зовнішнім виглядом, вони виявляють ряд однакових теплофізичних властивостей та при нагріванні піддаються розкладу.

Знання особливостей термічного розкладу та горіння вищезазначених целюлозовмісних матеріалів має вагоме значення для оцінювання пожежної небезпеки і для розроблення засобів і способів вогнезахисту таких матеріалів.

1.2 Горіння виробів з деревини

Деревина в умовах пожежі є найбільш поширеним горючим матеріалом. За структурою вона являє собою пористий матеріал з великою кількістю чарунок, які заповнені повітрям. Стінки чарунок складаються з целюлози та лігніну. Об'єм

пустот в деревині перевищує об'єм твердої речовини, що можна побачити з наведених у таблиці 1.5 даних [30].

Таблиця 1.5

Об'єм твердої речовини та пустот деревини

Показники	Береза	Дуб	Ялина	Сосна
Маса 1 $м^3$ щільної деревини, $кг/м^3$	560	650	420	460
Об'єм твердої речовини, %	37,4	43,4	28,0	30,7
Об'єм пустот, %	62,6	56,6	72,0	69,3

Деревина містить 49...50 % вуглецю, 43...44 % кисню, 6,0...6,5 % водню. Решту складають азот та неорганічні елементи – 0,1...0,3 % [31].

Таким чином, деревина має високий вміст кисню, який приймає участь в процесі горіння разом з киснем повітря. Цим зумовлена властивість деревини до тління. Наявність таких повітряних включень обумовлює досить низьку теплопровідність деревини та пов'язані з цим швидку займистість та повільне прогрівання внутрішніх шарів.

При швидкому збільшенні температури до 150 ºС із деревини випаровується в основному волога, потім починається її розклад з виділенням летких горючих речовин. За температури 160...170 ºС відбувається як ендотермічна реакція часткового гідролізу, так і екзотермічні процеси ущільнення макромолекул.

При нагріванні деревини до 250...280 ºС її деструкція розвивається дуже повільно. Подальше збільшення температури призводить до різкого зростання швидкості розкладу, яка досягає максимуму в діапазоні 325...380 ºС. За температури 200...280 ºС переважає дегідратація, але з різким зниженням ступеня полімеризації целюлози розвиваються деструктурні процеси. За температури 280...340 ºС домінує деполімеризація. Ці реакції є конкуруючими і тому, у випадку зміни умов, їх можна перемістити в інший напрямок.

Деревина займається як від відкритого джерела полум'я, так і від нагрітих предметів та горючих газів. За певних умов спостерігається процес самозаймання деревини, яке реєструється при температурах вище 330 ºС. Однак за умов тривалого нагрівання він може спостерігатись і при більш низьких температурах, визначальним є необхідна концентрація водню. Продовження самостійного горіння деревини відбувається за умов, що кількість тепла, яке віддається поверхнею, що горить, за одиницю часу в навколишнє середовище, не перевищує кількості тепла, яке генерується цією поверхнею.

Характер побудови деревини визначає досить низьку її теплопровідність і пов'язані з нею швидку займистість та повільне прогрівання внутрішніх шарів. При стиканні деревини з джерелом запалювання відбувається швидке прогрівання поверхневого шару, випаровування вологи та розкладання. Продукти розкладу деревини, які отримані за температур, нижче 250 ºС, містять в основному водяну пару, CO_2 та небагато горючих газів, тому горіти не спроможні. Продукти розкладання, які отримані за 250...260 ºС, містять велику кількість окису вуглецю СО та метану і стають горючими.

Температура займистості деревини залежить від ступеня її подрібнення. Так, температура займистості соснової деревини 255 ºС, а соснового трачиння – 230 ºС. Самозаймання відбувається за температур 340...360 ºС. У разі повного згоряння 1 кг сухої деревини утворюється 18200...20300 кДж теплоти [32].

Виникнення горіння рослинних матеріалів відбувається за такою схемою [33–35]. Зовнішнє джерело тепла нагріває матеріал до температури 30...60 ºС – починається помітне випаровування вологи, під час подальшого нагрівання до 100 ºС – відбувається сушіння матеріалу, що продовжується в інертному режимі до температури 250 ºС. Для деревини вологістю 8...9 % температура займання сосни дорівнює 255 ºС, ялини – 214 ºС, дуба – 238 ºС [30]. За цих температур з деревини виділяються горючі гази, які у разі наявності джерела запалювання здатні до займання і самостійного підтримування горіння тривалий час.

Склад продуктів термічної деструкції залежить від багатьох чинників: виду рослинного матеріалу, вологості, температури, динаміки надходження повітря тощо. Рослинні матеріали відносяться до капілярно-пористих колоїдних тіл (стінки капілярів еластичні, гідрофільні і за умов поглинання вологи набухають). Максимальна гігроскопічна вологість знаходиться в межах 26...40 % мас. і для деревини всіх порід відповідає приблизно 30 % мас. вологості.

Із аналізу даних процесу сухої перегонки деревини сосни, яку наведено в [26], можна вияснити умови її займання при досягненні температури більше 200 ºС. Так за температур до 100 ºС, відбуваються ендотермічні процеси, результатом яких є втрата маси матеріалів, яка зумовлена випаровуванням води без деструкції матеріалу (таблиця 1.6).

Таблиця 1. 6

Результати процесу піролізу деревини сосни

Складова піролізу деревини		**Температура процесу піролізу, °С**					
		150–200	**200–280**	**280–380**	**380–500**	**500–700**	**700–900**
Вміст вуглецю у вугіллі, %		60	68	78	84	89	91
Вміст газів	CO_2	68	66,5	35,5	31,5	12,2	0,4
	CO	30,5	30,0	20,5	12,3	24,5	9,6
	H_2	0	0,2	5,5	7,5	42,7	80,7
	вуглеводні: CH_4	2,0	3,3	36,5	48,7	20,4	8,7
Сконденсовані компоненти газу		водяна пара	водяна пара і оцтова кислота	оцтова кислота, метанол, дьоготь	дьоготь	дьоготь, парафін	–

При подальшому нагріванні органічні речовини втрачають незв’язану воду та спостерігається більш інтенсивне виділення летких продуктів, а саме моно- та діоксиду вуглецю. Температури, за яких починається інтенсивна деструкція зразків, характеризуються виділенням летких продуктів, де переважаючою складовою є горючі гази – суміш вуглеводнів та водню.

Після займанні горючих газів, що виділяються, температура верхнього шару деревини підвищується за рахунок тепла, випромінюваного полум’ям, і досягає 290...300 ºС [30]. За цієї температури вихід газоподібних продуктів досягає 40 %, а

висота полум’я – найбільша. Утворюване при цьому світлове полум’я випромінює досить велику кількість енергії, що відіграє важливу роль у поширенні вогню. Коли температура вугілля досягає 500...700 ºС, нижній шар деревини прогрівається до 300 ºС і починає розкладатися. Надалі полум’я залишається в тріщинах вугілля, а кисень вже може досягати його поверхні – це початок безполуменевого горіння вугілля (процес тління), одночасно продовжується горіння продуктів розкладання деревини, шар вугілля збільшується і може досягати товщини 20...25 мм. Для повного згоряння 1 кг деревини вологістю 7 % потрібно 5,4 кг чи 4,18 $м^3$ повітря, у результаті чого виділиться 4,4...4,9 $м^3$ диму, вуглекислий газ, вода, азот, у разі неповного згоряння – додатково окис вуглецю та вуглець (сажа).

Враховуючи вищенаведене, процес горіння деревини складається з двох фаз: полуменевого горіння та горіння вугілля, а також перехідна фаза, яка характеризується одночасним протіканням двох фаз. В умовах пожежі основну роль відіграє перша фаза, так як вона супроводжується виділенням великого об’єму нагрітих до високої температури продуктів згоряння та інтенсивним випромінюванням (полум’я), що сприяє швидкому розповсюдженню горіння та збільшенню площі пожежі. Тому під час гасіння пожеж у першу чергу намагаються ліквідувати осередки, де протікає фаза горіння [30].

Процеси горіння деревини, як однієї з найважливіших складових пожеж об’єктів, на початку XX ст. були покладені в основу створення схеми розвитку пожежі. У 1916 році вперше була введена концепція вогнестійкості [36, 37], заснована на спостереженнях за температурами горіння деревини. На підставі даної концепції була побудована стандартна крива розвитку температури пожежі залежно від часу, що має силу нормативу в системі ISO. Відповідно до стандарту [38], модельна пожежа в умовах спеціальних полігонних випробувань будується за математичною залежністю:

$$T - T_0 = 345\lg(8t + 1), \tag{1.1}$$

де: T – температура в зоні горіння за час t, ºС;
T_0 – температура навколишнього середовища, ºС;
t – час випробування, хв.

Під час горіння деревини температурний режим пожежі залежить від її кількості і досягає максимальних значень: 800...830 ºС на 20-й хвилині пожежі при питомому навантаженні 25 кг/$м^2$; 830...850 ºС на 35-й хвилині пожежі при питомому навантаженні 50 кг/$м^2$; 950...1000 ºС на 70-й хвилині пожежі при питомому навантаженні 100 кг/$м^2$ [30]. Ці температурно-тимчасові характеристики збігаються зі стандартним графіком розвитку пожежі. Залежно від температури при розкладанні деревини змінюються кількість і якість газових складових, що не конденсуються: за 200 ºС виділяється CO_2 (75 %) і CO (25 %) (на 100 кг деревини приблизно 0,4 $м^3$ газів); за 300 ºС виділяється 5,6 $м^3$ газів складу CO_2, CO і CH_4; за 400, 500, 600 і 700 ºС виділяються CO_2, CO, CH_4 і H_2 у кількостях 9,5, 12,8, 14,3 і

16 м^3 відповідно [30]. У цій роботі експериментально зареєстрована температура горіння рослинних матеріалів 1070...1180 ºС, під час лісових пожеж близько 1000 ºС, теоретична ж температура горіння складає 1570...1605 ºС [39, 40].

Швидкість розповсюдження фронту тління однакова за всіма напрямами та залежить від породи деревини, насипної густини, вологості та розмірів часток. Із збільшенням розмірів часток швидкість розповсюдження фронту тління та температура в осередку знижуються. Збільшення насипної густини в 2 рази у порівнянні з первісною густиною припиняє процес тління.

В прилеглих до осередку зонах відмічаються аномальні теплофізичні властивості матеріалу, що утворився: зменшення ефективного коефіцієнту теплопровідності, збільшення ефективної теплоємності та вологості.

Знання особливостей термічного розкладу та горіння деревини та її модифікацій має основне значення для оцінювання її безпеки, а також для розроблення засобів та способів модифікування.

Як відзначалося вище, процес горіння деревини носить яскраво виражений гетерогенний характер, а розвинута поверхня горючого матеріалу має важливе значення як фактор, що сприяє прискоренню цього процесу. Важка займистість колоди або бруса і горіння пояснюється тим, що вони мають малу поверхню, яка сприймає тепло від зовнішніх джерел нагрівання, і малу поверхню теплотворення в екзотермічній стадії горіння.

Варто підкреслити, що з погляду хімізму процесу, целюлозні матеріали самі по собі не здатні горіти; горять лише продукти їхнього розкладу, що утворюються в результаті нагрівання матеріалів [41]. Почавшись у визначеному місці під впливом теплового імпульсу, горіння продуктів розкладу продовжується, поки є достатній приплив повітря і теплота згоряння (виділення в достатній кількості) не розсіюється, а йде на нагрівання нових ділянок матеріалу до температури займистості.

Власне процес горіння матеріалів поділяється на дві стадії: згоряння газів, що утворюються при їх термічному розкладанні (фаза полум'яного горіння) і згоряння вугілля, яке утворилося (фаза тління). Таким чином, між палаючою поверхнею матеріалу та його прилеглими ділянками знаходиться шар, який має підготовчий процес, що супроводжується поглинанням тепла і перешкоджає швидкому поширенню високої температури.

Целюлозні волокна згоряють в однакових умовах випробувань швидше, ніж віскозні. Це пояснюється тим, що целюлоза, яка втримується за умов відносної вологості повітря, виявляється значно сухіше віскозного шовку і містить приблизно в два рази менше вологи, ніж віскозне волокно [42]. Процес горіння волокнистих та паперових матеріалів характеризується значним тепловиділенням та підвищеною швидкістю реакцій за рахунок більш розвинутої площі поверхні.

Горючість твердих матеріалів Г і, зокрема, целюлозних, можна характеризувати, як функцію кількості та інтенсивності тепла, що підводиться qu та виділяється qтео відносній площі S, на яку це тепло діє, фізичних властивостей матеріалу Ф1 і ряду інших факторів Ф2 [26]:

$$T - T_0 = 345\lg(8t + 1)\,. \qquad (1.2)$$

Дія на матеріал, який підпалюють, відкритим полум'ям джерела, або нагріванням за допомогою тепловипромінювача має на меті передачу відомої кількості тепла Q_i поверхні цього матеріалу. Кількість тепла залежить від фізичних властивостей матеріалу та умов, які сприяють його нагромадженню або розсіюванню. Це тепло підвищує температуру ділянки, що обігрівається, до того стану, коли починається активний процес розкладання матеріалу. Процес супроводжується виділенням тепла Q_2 і появою горючих газів, що загоряються. Збільшення кількості тепла Q_3, що діє на поверхню, за рахунок згоряння газів активізує процес горіння.

Для наочності вищевикладене представляють у вигляді послідуючих стадій (процесів):

1) джерело загоряння – Q_i;
2) целюлозний матеріал → продукти розпаду + Q_2;
3) леткі продукти розпаду + O_2 → CO_2 + H_2O + Q_3;
4) тверді продукти розпаду + O_2 → CO_2 + H_2O + Q_4.

Так як визначити величину Q_i важко, під час випробувань матеріалів на горючість, використовують всю величину теплового імпульсу джерела підпалювання q_u, яка є досить показовою в порівняльних умовах випробувань.

Об'єктивним показником для оцінки горючості матеріалів служить кількість тепла q_{meo}, що виділяється матеріалом за умов горіння, які наближаються до природних.

Величина q_{meo} завжди буде менше суми теплоти $Q_2 + Q_3 + Q_4$ внаслідок відомої неповноти згоряння продуктів розкладу. Ця обставина дозволяє виявити розходження матеріалів за їх горючістю.

Дослідження показали [24], що чим більше величина відношення $\frac{q_{meo}}{q_u}$, тим більш горючим є матеріал. В ідеальному випадку, коли все тепло, що виділяється джерелом підпалювання передавалося б цілком матеріалу, його самостійне горіння могло б спостерігатися лише при співвідношенні $\frac{q_{meo}}{q_u} \geq 1$.

У практичних умовах такий процес буде мати місце при менших значеннях, але тільки за необхідністі застосування великих теплових імпульсів для компенсації тепловитрат. Для умов випробувань матеріалів на горючість, що передбачено у спеціально розробленій С.І. Таубкіним, Н.С. Нікітіной та А.В. Суховим методиці, критична величина цього співвідношення на основі експериментальних даних дорівнює 0,5.

Розглядаючи механізм загоряння матеріалу слід відзначити, що підвищення температури поверхні, що обігрівається, має значення для початку горіння лише до межі, за якою починається активне окисне розкладання. Час, необхідний для досягнення цієї температури, залежить очевидно, за інших рівних умов, від здатності матеріалу сприймати тепло. Величина сприйняття матеріалом тепла може

бути охарактеризована, певною мірою, добутком 3-х показників його фізичних властивостей: теплопровідності, теплоємності й об’ємної маси (λ, с, γ) [43].

1.3 Механізм захисту виробів з деревини від термічного руйнування просочувальними композиціями

Сутність вогнезахисту антипіренами полягає в гальмуванні процесів запалювання целюлози, температурний інтервал поширюється, константи швидкості реакцій знижуються, збільшується і ефективна енергія активації [43].

Ефективність антипіренів для конкретного матеріалу визначається рівнем їх вогнезахисної здатності і обумовлюється [44]: розкладом антипіренів під дією температури з поглинанням тепла та виділенням негорючих газів; зміною направлення розкладу деревини в сторону утворення негорючих газів і важкогорючого коксового залишку; гальмування окислення в газовій і конденсованій фазі; утворенням на поверхні деревини теплозахисного шару коксу; зміною направлення реакцій в передполуменевій області в сторону утворення сажоподібних продуктів.

По хімічній природі антипірени поділяються на неорганічні (дігідрофосфат амонія, борна кислота, карбонат натрія), органічні, молекули яких утримують атоми вуглецю, водню і гетероатоми (трихлоретил фосфат, тетраметилолфосфонійхлорид) і елементоорганічні, що вміщують атоми кремнію, алюмінію або титану.

Ефект від дії вогнезахисту визначається за проходженням фізичних процесів у захищеному матеріалі [44, 45]: під впливом нагрівання складові засобу випаровуються або дисоціюють із поглинанням тепла, достатнім для попередження можливості підвищення температури захищеного матеріалу до температури загоряння; негорючі гази, що виділяються при нагріванні, розбавляють горючі газоподібні продукти до незаймистого стану, а при температурі, нижчій за температуру горіння, складові вогнезахисних засобів плавляться, утворюючи повітронепроникний шар, який перешкоджає доступу повітря до поверхні матеріалу. На існування протиріч між наведеними вище теоретичними поглядами і вогнезахисною ефективністю речовин, яка спостерігається практично, вказує ряд авторів [45, 46].

Виходячи з зазначених вище положень, захисну дію $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ можна було б пояснити таким чином: поглинанням теплоти на утворення водяної пари із кристалізаційної води; поглинанням теплоти на плавлення солі; механічним обволіканням плівкою розплавленої речовини.

Однак, з іншого боку, отримані із солі органічні продукти розкладання [CO, CH_4, $(CH_3)_2CO$ і масляністі речовини] згоряють з виділенням теплоти, кількість якої перевищує сховану теплоту плавлення солі та випари. У зв’язку з цим сіль повинна виявитися такою, що не може застосовуватись як вогнезахисний засіб.

Іншим прикладом є непридатність виступати в якості антипірену вуглекислого амонію $(NH_4)_2CO_3$, що повинен був би представляти собою особливо ефективний

захисний засіб внаслідок свого легкого термічного розкладання з утворенням газів (NH_3, CO_2, водяна пара) при одночасному поглинанні теплоти.

Підраховуючи кількість теплоти, що поглинається солями в інтервалі температур між 100 і 400 ºC, коли відібрання тепла може найбільш ефективно позначитися на гальмуванні процесу розкладання целюлозного матеріалу, найбільшу кількість теплоти поглинають амонійні солі, наприклад, фосфорнокислий амоній, який має найбільш високі вогнезахисні властивості, але разом з тим за поглинанням теплоти значно поступається менш ефективному антипірену – хлористому амонію. Цікаво відзначити, що при прирості ваги солі в 15 %, що забезпечує вогнезахист целюлозовмісних матеріалів, величина поглинання тепла у діамонійфосфату складає всього лише 1,7 % від повної теплоутворювальної здатності матеріалу.

Поглинання теплоти при розкладанні вогнезахисних солей не є вирішальним чинником, яким можна було б пояснити ефект, що спостерігається при вогневих випробуваннях просочених матеріалів. Це видно також і з того, що бура, яка відноситься до антипіренів, за поглинанням тепла поступається сірчанокислому кальцію ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), який не має вогнезахисних властивостей. Те ж спостерігається у відношенні антипіренів – карбонату калію (K_2CO_3) і хлориду кальцію ($CaCl_2$) в порівнянні з гідрокарбонатом натрію ($NaHCO_3$).

Ряд кристалогідратів ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$), які втрачають повністю кристалізаційну воду за температур, що відповідають активному розкладанню целюлозних матеріалів, можуть сприяти у певних умовах вогнезахисту і підсилювати його за рахунок додаткового поглинання теплоти.

Однак вирішальної ролі в хімічному способі вогнезахисту ці кристалогідрати не відіграють, тому що при самостійному їх введенні у матеріали, які захищаються, спостерігаються полуменеве горіння і тління матеріалу. Серед антипіренів не спостерігається залежність між кількістю газів, що виділяються, та їх вогнегасною ефективністю. Так, наприклад, хлористий і сірчанокислий амоній, маючи перевагу за кількістю газів, що виділяються, поступаються у вогнезахисній ефективності діамонійфосфату, а фосфорна кислота по ефективності рівноцінна діамонійфосфату, хоча і виділяє менше вогнегасних газів [47, 48].

Під час використання в якості антипіренів бікарбонату і карбонату калію ($KHCO_3$ і K_2CO_3) потрібні для вогнезахисту однакові їх кількості, незважаючи на те, що перша речовина легше виділяє вуглекислоту. Велика термічна стійкість йодистого амонію NH_4I і кращі його вогнезахисні властивості в порівнянні з хлористим амонієм NH_4C1 також вказують на меншу роль вогнегасних газів у вогнезахисті матеріалів.

Пояснення вогнезахисної дії утворенням повітронепроникного шару на поверхні матеріалу, що захищається, при плавленні антипірену неспроможне для полуменевої стадії горіння матеріалу [49, 50]. Це, наприклад, видно з того, що борна кислота, легко плавлячись, утворює одне з найбільш суцільних покриттів, однак просочена нею тканина швидко поширює полум’я. Встановлено, що фосфорнокислий амоній дуже ефективно захищає від вогню бавовняну тканину і мало перешкоджає горінню напівбавовняної тканини.

Випробування, які проводились різними авторами [44-46, 51-53] показали, що у поведінці ряду речовин, які нагріваються спільно з целюлозними матеріалами, виявляються значні розбіжності. Так, наприклад, було встановлено [48, 52] у протилежність нейтральним шарам, що не є антипіренами, обвуглювальну дію на деревину при нагріванні до 200 ºС сильних кислот або речовин, які виділяють кислоти (кислотоутворювачі), а також лугів і речовин, що мають лужні властивості.

Ступінь обвуглювання характеризувалася при цьому втратою маси і зміною кольору, що досягала найбільшої величини при дії сильних мінеральних кислот. Прискорювальна дія кислот на процес обвуглювання пояснювалась гідролітичним розщепленням матеріалу до сахарози у присутності кислот з послідовною дегідратацією до вугілля.

Властивість вогнезахисних речовин прискорювати розкладання бавовняної тканини при нагріванні показано на графіку (рисунок 1.6) [26].

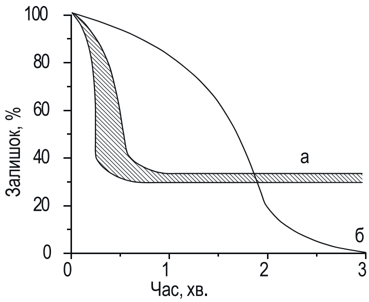


Рис. 1.6. Дія антипіренів на термічне розкладання бавовняного волокна при 400 ºС: а – оброблене волокно; б – необроблене волокно

Наведені на графіку криві показують, що оброблені зразки втрачали 50 % у вазі протягом 7,5...22,5 с, у той час як у необробленої целюлози така ж втрата маси відбувалася через 48 с. Незважаючи на прискорене розкладання вогнезахищеного матеріалу, що спостерігалось у початковий період приблизно через 40 с його нагрівання наставала рівновага, причому обвуглених залишків, які утворювались, отримували до 43 % від маси вихідного матеріалу. Необроблена тканина протягом 180 с цілком газифікувалася.

Зазначена властивість вогнезахисних речовин виявляється ще більш чітко за температур нижче ніж 200 ºС. При цьому вона виражається не тільки в зміні кольору і втраті ваги, але і в різкому зниженні міцності матеріалу. За більш високих температур і, зокрема, вище температури займистості, різко скорочується період підготовки, в результаті чого вуалюється зазначена особливість, і в досліді виявляється значне перевищення швидкості розкладання необробленого матеріалу в порівнянні з обробленим.

Утворення великої кількості обвуглених залишків спостерігалось і при нагріванні деревини, що містить речовини, які виділяють кислоти при температурах

450...600 ºC [44]. Застосування в зазначених роботах методу зважування залишків, що виходять, без обліку домішок солей ускладнювало правильне оцінювання отриманих результатів, а для усунення відзначеного недоліку і виявлення особливостей поводження вогнезахисних речовин визначалась тепломісткість обвуглених залишків методом калориметрії. Ці залишки отримували після обробки бавовняної тканини різноманітними речовинами і нагріванні до температури 700 ºC. Дослідні дані показали, що речовини, які мають кислі і лужні властивості, збільшують у порівнянні з нейтральними речовинами тепломісткість обвуглених залишків, зменшуючи її тим самим для летких горючих продуктів розкладу. Прискорення розкладання целюлозних матеріалів під впливом вогнезахисних речовин, а також збільшена тепломісткість обвуглених залишків показують наявність хімічної взаємодії антипіренів з целюлозою [54].

Для визначення характеру розкладання бавовни при нагріванні, яка містить антипірени, проводилися порівняльні випробування за t = 500 ºC і залишковому тиску 20 мм рт. ст. [47]. Під час введення в матеріал 5 % (від його ваги) сульфату амонію, який є ефективним антипіреном, кількість продуктів осмолення, що виділяються, зменшувалося з 55 до 5 % від вихідної ваги. Введення речовини, що не має вогнезахисних властивостей, як, наприклад, хлористий натрій, знижувало вихід коксу лише до 30 %. Під час додавання 5 % (від ваги бавовни) антипірену суміші “бура – борна кислота” вихід обвугленого залишку збільшувався з 10 до 40 %, при тому, що неактивний хлористий натрій при додаванні такої ж кількості давав збільшення тільки до 20 %.

Антипірени, змінюючи кількісні співвідношення продуктів розкладу, істотно не впливають на їх якісний склад, а саме:

1) відсутність істотних розбіжностей у вмісті вуглецю і водню в продуктах осмолення, отриманих при спалюванні непросоченої і просоченої різними антипіренами гігроскопічної вати;
2) досить близькі показники швидкості поширення полум’я (змінюється в межах 0,08...0,1 см/с), що вимірюються при оцінюванні відносної займистості зазначених продуктів;
3) отримані адсорбційні криві продуктів розкладу в інфрачервоному спектрі. Для обробленої та необробленої бавовни криві цих продуктів мають однакові максимуми приблизно однакової інтенсивності [47].

Мала зміна якісного складу газової фази, що отримана в умовах, які сприяють утворенню рідких продуктів осмолення, характеризується даними по тепловому розкладанню бавовняної тканини [47]. Загальна кількість горючих газів, що виділяються з просочених тканин, збільшується в порівнянні з непросоченою під дією введених речовин. Під час розкладання вогнезахищеної тканини під вакуумом при t = 500 ºC вихід рідких продуктів осмолення різко знижується, сприяючи за рахунок цього утворенню у великих кількостях твердого вугільного залишку і газоподібних речовин.

Дані досліджень показують, що в поводженні речовин, які нагріваються разом з целюлозними матеріалами, виявляються значні розбіжності, так при

розкладанні целюлозного матеріалу за більш низьких температур, збільшені виходи вугільних залишків, які акумулюють більше ніж 50 % теплової енергії матеріалу, різко зменшені виходи продуктів осмолення та уповільнена швидкість виділення горючих газів в умовах, що сприяють їх окисненню і горінню, обумовлюється присутністю мінеральних кислот, лугів або речовин, що утворюють кислоти чи луги під час нагрівання.

Розроблення матеріалів зниженої пожежної небезпеки включає: використання комплексного термічного аналізу експериментальних композицій з уповільнювачами горіння у сполученні з фізико-хімічними методами досліджень конденсованої та газової фази продуктів для мікрозразків; оптимізацію рецептури з використанням комп’ютерних програм; доведення рецептури з використанням стандартних методів для макрозразків [55].

Таким чином, вогнезахист тлумачиться в гальмуванні процесів займання целюлози, а саме за рахунок розширення температурного інтервалу, зниження константи швидкості реакцій горіння та зменшення ефективної енергії активації. Однак всі аспекти даного механізму досконало не визначені, а саме як впливають компоненти вогнезахисної суміші на механізм вогнезахисту та вплив на нього нових, які мають принципову відміну від традиційних.

1.4 Традиційні підходи до захисту виробів з деревини від термічного руйнування

Деревина, фанера, деревоволокнисті та деревостружкові плити є будівельними матеріалами і повинні бути вогнезахищені до ступеню, передбаченого нормами та правилами для об’єктів, що експлуатуються. Разом з тим, одночасно зі зниженням горючості виробів з деревини, вогнезахист повинен зберігати їх експлуатаційні параметри. Захищені матеріали повинні бути екологічнобезпечними, захисні властивості довговічними та надійними. Зниження деструкції деревини є не тільки техніко-економічною проблемою, але має також соціальну та екологічну спрямованість.

Відомо, що швидкість розкладу деревини знижується за присутності в її структурі певних речовин і залежить від їхньої якості [44, 49, 50]. Хімічний вогнезахист деревини полягає у введенні до неї сповільнювачів горіння (антипіренів) та антисептиків – речовин, що, впливаючи на кінетику піролізу дерев’яних матеріалів, зменшують швидкість утворення горючих летких продуктів (CH_4, H_2, CO та ін.), інгібують газофазові реакції в полум’ї та виключають безполуменеве горіння карбонізованого залишку. Для зниження горючості таких матеріалів, як деревина, що містить у структурі гідроксильні групи, найбільш ефективними є фосфоровмісні сповільнювачі горіння [47-52, 56, 57].

У роботі [44] показано, що більш ніж у два рази можна збільшити вихід коксового залишку шляхом оброблення сосни фосфатами та боратами, вихід летких продуктів зміниться за рахунок зменшення горючої складової смоли, отже,

зменшаться теплота згоряння летких горючих продуктів і кількість тепла, що подається на поверхню деревини. Тому, для підтримки горіння потрібний більш могутній тепловий потік, а вугільний шар у міру його збільшення буде додатковим захистом від піролізу для внутрішніх шарів деревини [35].

З викладеного вище можна зробити висновок, що для попередження загоряння деревини необхідно створити умови, які виключають перевищення температури прогріву деревини над температурою запалення в межах 200...250 ºС. Однією з таких умов є застосування антипіренів, які повинні мати вогнезахисні властивості, стримуючи розвиток процесу горіння.

У роботах Я.С. Кисельова при дослідженні окисних процесів самозаймання матеріалів у розрахунках використовується характеристична температура розподілу, яка залежить від фізичного стану матеріалу та визначає розподіл валентних електронів за енергетичними рівнями і для соснової тирси складає 230 ºС [58], що співпадає з показниками температури займання деревини. У роботі [58] також показано, що чим вище характеристична температура розподілу матеріалу, тим вища його термостійкість та інертність до окиснення. Отже, для зниження горючості деревини вогнезахисні засоби повинні бути активними в температурному інтервалі 200...250 ºС, та брати участь у підвищенні температури займання вогнезахищеної деревини, тобто підвищувати характеристичну температуру розподілу валентних електронів деревини за рівнями енергії.

Важливу роль у пошуку складних препаратів можуть відігравати попередні дослідження механізму взаємодії їх компонентів з урахуванням активної ролі самої деревини [59]. Тут нерідко має місце явище синергізму, що виникає в результаті спільного впливу компонентів і утворення нових, більш ефективних сполук. Але зустрічається і антагонізм – зниження ефективності спільної дії компонентів чи утворення в результаті реакції між ними нових, менш ефективних сполук. Так, антагоністичний ефект щодо впливу на полуменеве горіння спостерігається для сумішей діамонійфосфату і хлориду калію [60, 61]. Додавання фториду натрію в систему „діамонійфосфат + сечовина" і додавання біхромату калію в систему „бура + борна кислота" призводило до помітного зниження вогнезахисної ефективності цих сумішей. Ефективність системи „бура + борна кислота" різко зростала в разі додавання значних кількостей пентахлорфеноляту натрію (ПХФН). Встановлено позитивний вплив ПХФН на вогнезахисну здатність трихлоретилфосфату (ТХЕФ). За помірного ступеня поглинання солей (40 кг/м^3) ефективність препарату виявилася більш ніж у 2 рази вищою за ефективність чистого ТХЕФ [62].

Вогнезахисні властивості антипіренних компонентів у разі додавання до них антисептиків найчастіше погіршуються, рідше залишаються незмінними, а в окремих випадках навіть поліпшуються. Такий результат впливу антисептичного компоненту на антипіренний залежить від вмісту останнього в деревині [63], що підтверджено випробуваннями, проведеними згідно з [64].

Другий шлях захисту деревини полягає в тому, що на поверхню деревини наносять вогнезахисне покриття, яке на певний час перешкоджає доступу теплоти до деревини, біологічного руйнування та водопоглинання. В залежності

від ефективності покриття та його товщини, вогнезахищена деревина може класифікуватись як важкозаймиста або важкогорюча. Більш ефективними вогнезахисними покриттями є такі, що спучуються, утворюючи бар’єр для теплопровідності. Знайшли застосування такі покриття: ВПМ-2, ВПМ-3, ВПД, “Сіофарб”, “Ендотерм-ЖК” та інші.

Для комплексного захисту деревини від загоряння і біоруйнування в останні роки запропоновано порівняно невелику кількість препаратів: сульфат амонію, діамонійфосфат, ортоборат натрію та фторид натрію [65] або сульфат міді, бура, карбонат амонію і борна кислота [66, 67].

Розроблено складні композиції на основі фосфорної кислоти: карбамід або меламін, діціандіамід, формальдегід і фосфорна кислота [68] або хлорований парафін, оксид стибію, борат цинку, поліетиленгліколь, хлорид кальцію, бутилкаучуковий клей, денатурований спирт, вода, суміш ароматичних і аліфатичних вуглеводнів (з температурою кипіння 90...150 ºС), С1orowac (формули $C_{23}H_{28}C_{120}$) – 70 % та поверхнево-активних речовин, отриманої з оксиду етилену і нонілфенолу [68, 69]. Створення нових рецептур спрямовано на розв’язання таких основних задач, як підвищення ефективності та стійкості до вимивання захисних засобів із деревини [70, 71].

Звичайно, зазначена неповнота досліджень свідчить скоріше про їхні труднощі та складність, ніж про нерозуміння їхнього значення для практичного використання препаратів. За таких умов набагато важче скласти з запропонованих препаратів систему, здатну задовольнити досить широкі потреби практики в тій чи іншій сфері захисних робіт. Проте таку спробу було здійснено у роботі [72], в якій на базі оригінальних препаратів, при комплексному дослідженні, запропоновано систему захисних засобів. У цій системі враховано положення, викладені в роботі [73].

Для захисту від загоряння фахівці продовжують рекомендувати в основному сполуки фосфору, бору, галогеніди, відомі ще з часів Гей-Люссака [74, 75]. Більш ефективними антипіренами на основі фосфорвмісних сполук є полімерні конденсовані форми [76]. Таким чином, широко застосовуються просочувальні суміші для вогнезахисту деревини (МС, МС (1:1), МС-02, ДМФ, БС, ББ та ін.), що не відповідають сучасним вимогам до якості вогнезахищеної деревини, відображеним у нормативних документах. Усі вони належать до захисних засобів, що легко вимиваються. Високою стійкістю до вимивання характеризуються антипірени, розчинні в органічних розчинниках чи оліях. Однак ефективність вогнезахисту такими антипіренами значно нижча, ніж водорозчинними, при цьому спотворюється текстура деревини [77].

Найпростішим способом оброблення деревини є просочення її антипіренами та антисептиками, що поділяється на поверхневе і глибоке [78]. Як свідчать дані [78], для перетворення деревини на важкозаймистий матеріал необхідно досягнути поглинання деревиною антипірену в перерахунку на суху речовину в кількості 30...45 кг/м^3, а на важкогорючий матеріал – 60...85 кг/м^3, що досягається шляхом глибокого просочення.

Поверхневе просочення деревини згідно з [79, 80] передбачає два типи оброблення, а саме: багаторазове нанесення вогнезахисного засобу на поверхню без просушування між інтервалами та з просушуванням. При цьому якість просочення характеризується утриманням захисного засобу або регламентується витратою просочувальної речовини. Просочення деревини, здійснюване за методом прогрів – холодна ванна чи вимочуванням гарячої деревини в холодному розчині антипірену [80], передбачає проникнення вогнезахисного засобу на глибину не менш 3 мм для важко просочувальних зон і не менш 5 мм – для легко просочувальних зон. Просочення може здійснюватися за допомогою занурення деревини в просочувальний розчин, нанесенням розчину на поверхню деревини щіткою, а також за допомогою фарбопульта [81], глибина проникнення антипіренів усередину деревини не перевищує 3 мм для легкопросочувальних зон і 1 мм для важко просочувальних.

Наприклад, якщо засіб для одержання низької групи горючості, вимагає витрати більш 150 кг/м^3, то в такому випадку треба здійснювати просочення у спеціальних автоклавах під тиском. Якщо ж засіб забезпечить I групу вогнезахисної ефективності, що адекватно групі горючості при витраті до 100...120 кг/м^3, то доцільним є спосіб просочення способом нагрівання – холодна ванна. [82]. Крім того, відновлення вогнезахисних властивостей є проблематичним, якщо деревина, оброблена способом глибокого просочення, втратила їх у процесі експлуатації. Тут може бути тільки один прийнятний вихід – додаткова обробка ефективними вогнезахисними засобами.

Спосіб захисту деревини від термічного та біологічного руйнування просоченням в автоклавах досить вивчений і широко відомий [83–91]. Залежно від асортименту деревини, що просочується, і властивостей застосовуваних антипіренів процес відбувається за схемою, яка викладається в технологічному регламенті на конкретну технологію й устаткування. При цьому, головними умовами якості вогнезахисту деревини є забезпечення оптимальної глибини просочення (важко просочувальні зони – не менше 7 мм, легко просочувальні зони – не менше 10 мм) та досягнення важкогорючих властивостей просочених виробів [90, 91, 92]. Для досягнення важкогорючих властивостей, наприклад, складом МС потрібно ввести не менше 450 л/м^3 розчину в масу деревини. Це досягається тільки за допомогою автоклавного просочення. Тривалість процесу, наприклад, для деревини сосни довжиною до 6 м без попереднього сушіння складає близько 24 години при вакуумуванні 0,074 МПа і наступному тиску 1,2 МПа, що повинно підтримуватися протягом 12 годин. При цьому потрібно враховувати, що склад МС відноситься до легковимиваємих вогнезахисних засобів і область його використання обмежена вологістю повітря до 70 %.

Для поліпшення вогнезахисних властивостей виробів з деревини останнім часом найпоширеніше застосовуються нові технології: обробка деревини іонізувальними, ультрафіолетовими й електромагнітними випромінюваннями, ультразвуком, електроімпульсні технології тощо [77, 92–94]. З численних технологій, найбільш ефективним є використання електрогідравлічного ефекту

(ЕГ-ефекту) [95] – імпульсного процесу перетворення електричної енергії в механічну енергію гідродинамічного збурювання внаслідок електричного розряду в рідині [95]. За результатами експериментального порівняння глибини просочення деревини антипіреном ВАНН-1 із застосуванням такої технології в порівнянні з методами автоклавного просочування, звичайного вимочування, а також за схемою нагрівання – холодна ванна, встановлено, що метод ЕГ-ефекту є більш економічним і технологічним, за інших рівних умов забезпечує просочення деревини на глибину 15 мм у середньому в 100 разів швидше, ніж автоклавним методом. Значення ступеня поглинання антипірену деревиною досягає 85...90 кг/м^3.

Методи глибокого просочування спрямовані на збільшення кількості антипірену в деревині і, в підсумку, на одержання вогнезахищеної деревини першої групи горючості за [96]. Однак зі збільшенням кількості антипірену й антисептика в деревині погіршуються її фізико-механічні властивості [97]. Ці обставини вимагають використовувати для вогнезахисту способом просочення ефективні засоби, що здатні за малих витрат і за рахунок певної концентрації в поверхневому шарі забезпечувати високий рівень вогнезахисту. Виникає проблема, яка полягає в тому, що для надання матеріалам з деревини заданих вогнезахисних властивостей способом капілярного просочення потрібні гарантовані методи просочення та засобів нового класу дії, які здатні при малих кількостях забезпечувати необхідний ступінь вогнезахисту деревини.

Для інтенсифікації процесу поверхневого просочування до водних розчинів антипіренів додають поверхнево-активні речовини – так звані змочувальники. Частіше використовують розчини піноутворювачів, призначених для пожежогасіння (найчастіше це сульфовані арилалкілфеноли) [98]. Застосуванням піноутворювачів вдається досягати ступеня поглинання антипіренів деревиною до 35...45 кг/м^3 чи 100...120 г/м^2, і просочена у такий спосіб деревина відповідає II групі горючості за ГОСТ 30219 [64].

Поширення застосування просочувальних сумішей для вогнезахисту деревини зумовлене тим, що багато питань захисту деревини від впливу вогню і біологічних руйнувань пов’язані між собою. Дійсно, в обох випадках деревину захищають хімічними речовинами із застосуванням тих самих способів просочування й устаткування. У деяких випадках у результаті одного процесу просочування вирішуються обидві задачі.

Навіть короткий розгляд рецептур захисних препаратів, запропонованих останнім часом, дозволяє зробити висновок про те, що дослідники цілком обґрунтовано продовжують орієнтуватися на багатокомпонентні препарати. Під час їх розроблення, широко використовуючи нові речовини, не відмовляються від включення до їх складу класичних антипіренних і антисептичних сполук. Це має сенс, оскільки сполук з високими антисептичними й особливо антипіренними властивостями поки не так багато, а варіанти комбінування їх ще далеко не вичерпано. Але практичне застосування знаходять лише деякі з нових препаратів. Причиною цього є неповнота проведених досліджень: дається рецептура, показники вогнезахисної здатності, токсичності, і цього вважається досить, щоб

описати препарат. Однак препарат може набути практичного застосування, якщо не відомі його технологічні та експлуатаційні властивості, а також дані про його безпечність для людини й економічні показники, що характеризують варіанти його використання.

Таким чином, зниження горючості деревини та матеріалів на її основі досягається методами капілярного просочення: просоченням на задану глибину та просоченням всієї маси по всьому перетину дерев'яного зразка.

Останнім часом, з'явилися засоби, що відносяться до багатофункціональних, які здатні паралельно з вогнезахистом вирішувати задачі експлуатаційного плану. Такі вогнезахисні засоби, як правило, для одержання високої якості вогнезахисту вимагають значних матеріальних витрат, що характерно у разі глибокого просочення деревини під надлишковим тиском. Але при цьому не вирішується проблема вимивання вогнезахисних засобів, які через певний проміжок часу в умовах коливання вологості повітря та температури навколишнього середовища виходять на поверхню деревини й обсипаються. Таким чином, поверхневий шар вогнезахищеної деревини, який відіграє вирішальну роль у виникненні та розповсюдженні полум'я, втрачає свої властивості, що в цілому призводить до зниження вогнезахисної ефективності [99-102].

Водорозчинні вогнезахисні засоби, що використовуються для вогнезахисту деревини, отримані за допомогою змішування окремих хімічних речовин – вимиваються. Чим менш стійкі до вологи компоненти, що входять до складу вогнезахисних засобів, тим термін вогнезахисної ефективності менше [103]. Кислотні вогнезахисні засоби, проникаючи в повітряний простір деревини, здатні потрапляти в клітини, вступаючи у взаємодію з клітковиною деревини. Але кислотні вогнезахисні засоби при проникненні на глибину під час взаємодії з клітковиною знижують параметри міцності, і якщо глибина їхнього проникнення значна, то зниження міцності може стати небезпечним, тому такі засоби не можна застосовувати для відповідальних несучих конструкцій. При поверхневих способах вогнезахисту такої небезпеки не існує.

Забезпечення безпеки експлуатації будинків та приміщень залежить від умов експлуатації будівельних конструкцій, виробів та матеріалів з деревини. У сучасному будівництві вони застосовуються з максимальним захистом від дії атмосферних опадів та інших можливих впливів. Таким чином, для визначення періодичності заміни та відновлення залежно від умов експлуатації вогнезахисного покриття та просочення, дослідження процесу втрати вогнезахисної дії обробленої деревини є актуальними та необхідними.

Як уже відзначалося вище, деревина, яка просочена антипіренами, розглядається як капілярно-пористий матеріал, пори якого заповнені сольовими антипіренами. Молекули води з повітря адсорбуються капілярно-пористою структурою деревини з утворенням плівки розчинника для сольового антипірену. Цільовий компонент, що розчиняється водою, відводиться від фронту розчинення дифузією внаслідок виникаючого градієнту концентрації поперек того шару всередині матеріалу, у якому уже відбулося розчинення речовини (відпрацьований

шар). Концентрація сольового антипірену в матеріалі перед фронтом розчинення, що рухається, залишається незмінною і рівною рівномірно розподіленої його концентрації у вихідному матеріалі [104]. Оскільки концентрація сольового антипірену в розчині в межах відпрацьованої зони приймається малою порівняно з концентрацією в невідпрацьованій зоні, то і вплив незначної зміни концентрації в межах від C_f до C_ξ (рис. 1.7) на величину коефіцієнту еквівалентної дифузії в цій зоні також прийнято незначним.

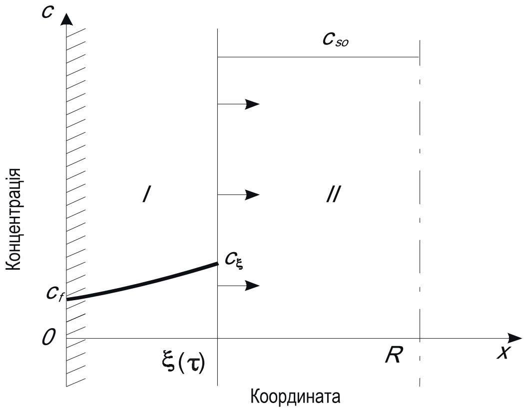


Рис. 1.7. Схема просування фронту фазового перетворення в капілярно-пористому матеріалі (деревині):
I – відпрацьована зона;
II – зона з початковим вмістом сольового антипірену

Просування фронту фазового перетворення прийнято дуже повільним, тому розподіл концентрації сольового антипірену поперек відпрацьованої зони (І) у першому наближенні покладається відповідним стаціонарному розподілу при миттєвому положенні фронту але не можливо ні аналітично ні експериментально це визначити.

Поточне значення відносної частки антипірену в зразку визначається наступним співвідношенням:

$$\delta(\tau) = 1 - \left(2 \frac{D_э}{R^2} \frac{C_\xi - C_f}{C_{s0}} \tau \right)^{1/2}. \qquad (1.3)$$

Кінетичне співвідношення (1.12) використане для експериментального визначення величини коефіцієнту ефективної дифузії $D_э$, коли в процесі експерименту виміряються зміна відносної концентрації сольового антипірену на протязі часу, але не зрозуміло яким чином вимірюється концентрація у відпрацьованій зоні C_ξ. Слід зазначити, що експериментальне визначення кінетики зміни концентрації антипірену в деревині представляє проблему, а тому можливе визначення кінетики збільшення концентрації антипірену в навколишньому середовищі (воді) [105].

У роботі [63] наведено експериментальні дані по дослідженню кінетики вимивання антипірену з різних зразків вогнезахищеної деревини. Зразки оброблювали антипіреном, полімерним антисептиком "Акватон" і карбометиленцелюлозою. Розраховано значення ефективного коефіцієнта дифузії антипірену в деревині, який складає для деревини обробленої антипіреном $3 \cdot 10^{-6}$ м^2/с, додатково "Акватон" – $4 \cdot 10^{-7}$ м^2/с, зразків оброблених антипіреном, антисептиком та карбометиленцелюлозою – $3 \cdot 10^{-8}$ м^2/с і $6 \cdot 10^{-8}$ м^2/с.

Якщо порівнювати ефективні коефіцієнти дифузії, то вони змінюються в широкому діапазоні. Це говорить про те, що полімерний антисептик "Акватон", нанесений зверху просоченої антипіреном деревини, зменшує швидкість вимивання антипірену, але не припиняє вимивання і тому необхідно провести пошук компонента, який утворює комплекс з гідрофобними властивостями, що може покращити атмосферостійкість вогнезахищеної деревини.

Захист фанери, деревостружкових та деревоволокнистих плит просочувальними сумішами.

У промислових умовах, вогнезахищених властивостей фанери, надавали шляхом облицювання різними негорючими матеріалами [106], в якості чого застосовували метали у вигляді тонких листів і фольги, переважно з алюмінію, сталі, цинку, міді, бронзи, свинцю. Фанера, яку облицьовували з двох сторін, була більш стійка до згинання, мала малі коефіцієнти теплопровідності й теплового розширення, підвищену вогнезахищеність, але мала велику собівартість і використовувалася для спеціального призначення. Більш дешевим матеріалом був азбест, проте із часом він втратив свою значимість у зв’язку з токсичністю. Хороші вогнезахисні властивості для фанери виявив гіпсокартон завдяки вмісту мінеральних складових. Вогнестійкість такого матеріалу складає близько 30 хв., однак вогнезахисне оброблення має велику собівартість і не забезпечує біостійкість. Інший спосіб виготовлення вогнетривкого шару на поверхні фанери – застосування покриття з полівінілхлоридної пластикатної плівки, в основі якої негорюча тканина зі скловолокна, що проклеюється перед нанесенням дисперсного клею з додаванням наповнювача (полівінілхлоридного порошку), недоліком таких матеріалів є висока собівартість і трудозатрати.

Для виготовлення негорючих вогнетривких матеріалів із фанери запропоновано покривати композицію на основі цементів: магнезіального, глиноземнистого та монокальційалюмінатного, що суттєво впливає на якісні показники фанери. У працях [106-109] зазначено, що вогнезахисту фанери можна досягти шляхом просочення готових виробів або шпону (перед пресуванням фанери) антипіренами, покриттям поверхні фанери спеціальними фарбами, а також створенням тонкого глянцевого шару, який утворюється в процесі склеювання фанери синтетичними смолами, що наносяться перед пресуванням. В якості антипіренів застосовувалися розчини хлориду цинку, хромованого хлориду цинку, фосфорнокислого натрію, які з часом втратили свою значимість. Перші два – найтоксичніші, останній – малоефективний [108-110].

Таким чином, аналіз отриманої інформації в області підвищення ефективності вогнезахисту фанери [111-113] дає змогу дійти висновку, здебільшого що для вогнезахисту фанери застосовують сполуки, які містять у собі фосфор та азот. Встановлено [113-114], що найбагатограннішу комплексну дію мають фосфати й поліфосфати амонію, суміші фосфатів із карбамідом, меламіном, біуретом, диціанамідом, молібдатом амонію. В Інституті хімії деревини (Латвія) проводилися дослідження з комплексної захисної обробки клеєнофанерних панелей біовогнезахисним прерaратом "Модифікація МБ-1" [115], що містить у собі (%): буру – 1,6; борну кислоту – 3,0; сульфат міді – 1,6; сульфат амонію – 22,0; воду – 65,8.

Вогнестійку фанеру можна отримати, наносячи антипірен на шпон за допомогою вальців [116, 117]. Як антипірен використовували фосфатні, хлоридні й азотні сполуки гуанідина. Для покращення міцності і довговічності вогнезахищених клеєнофанерних будівельних конструкцій проведено дослідження в [118-120], а також використання антипіренів із низькою гігроскопічністю, що досягається частковою поліконденсацією монометілдиціандіаміду, меламіну та фосфорної кислоти [121, 122]. Так, для просочення шпону [123] використовують водорозчинні речовини, які складаються із фосфатів амонію, сірчанокислого амонію, хлориду або сульфату калію. Однак вогнезахисна ефективність такої суміші невисока, тому що суміш фосфатів амонію та сульфату амонію – синергетична система, з суміш фосфатів амонію зі солями лужних металів – антагоністична і витрата антипірену є досить високою [121]. Як встановлено в роботах Леоновича А.А. [110], з підвищенням кількості антипірену, міцність вогнезахищеної фанери падає.

Інший шлях профілактики горіння фанери полягає в тому, що на її поверхню наносять вогнезахисне покриття, яке на певний час перешкоджає доступ тепла до деревини. Більш ефективними вогнезахисними покриттями є такі, що спучуються, утворюючи бар'єр для теплопровідності.

Проведений аналіз літератури засвідчує, що відомі засоби вогнезахисту деревини, зокрема вогнезахисні покриття що спучуються, не можуть бути застосовані для фанери, оскільки остання виконує інші функціональні призначення, у тому числі конструкційного характеру.

На підприємствах деревообробної промисловості Західноєвропейських держав, випускаються важкозаймисті тришарові плити, які покриті з обох сторін вермикулітом з тонковідшлифованою поверхнею. Такі плити, що володіють високою міцністю, застосовуються в якості внутрішніх огороджувальних конструкцій в приміщеннях: для перегородок, шаф, для облицювання стін і стель, дверей і ін., що забезпечує протипожежний захист приміщень [124-126]. Так при виготовленні плит в стружково-смоляну суміш вводять добавки мінеральних речовин, деревну стружку частково замінюють азбестовим волокном, слюдою. В якості добавок найчастіше служать сполуки бору, солі амонію, гідроксид алюмінію. Для просочення стружки застосовують також солі галогеноводневих кислот, а для покриття використовується вермикуліт, перліт і азбест. Готові плити просочуються розчинами солей амонію, борною кислотою та ін. [126].

Деревностружкові плити отримують шляхом гарячого пресування маси, яка містить в середньому 88...92 % деревної стружки та 8...12 % полімеру (кабамідоформальдегідного, фуранового та ін.) [127]. В якості добавок використовують гідрофобізатори у вигляді парафінової емульсії, для зниження водопоглинання та антипірени для підвищення вогнезахисних властивостей.

Розробка оптимальних рецептур для виробництва захищених деревних матеріалів представляє собою складну задачу, що обумовлено технічними особливостями введення антипіренів, більшість з яких являються термічно нестійкими, а продукти їх розкладу часто є корозійно-активними та токсичними [127]. Антипірени, які широко використовуються для вогнезахисту деревностружкової плити (борна кислота, солі амонію, сечовина, галоїдні суміші) можуть призвести до погіршення їх фізико-механічних характеристик, особливо водостійкості.

Запропоновано спосіб виготовлення деревностружкових плит і формованих виробів з них, який полягає в пресуванні при 100...220 ºС суміші, що містить стружку, мінеральну кислоту (сірчану або фосфорну), меламіноформальдегідну смолу та борвмісний мінерал (колеманіт) [127]. Для вогнезахисту деревностружкових плит використовують сполуки бору та сірчану кислоту. Стружку обробляють методом обприскування сірчаною кислотою, температура розчину підтримується однаковою приблизно 77 ºС. Стружка просочується розчином протягом 10-20 хв., а потім висушується до вологості 3...7 %. Суха стружка в кількості 2...12 % від маси сухої деревини змішується з карбамідоформальдегідною смолою. Суміш стружки із смолою пресують за температури 171 ºС під тиском 17,6 МПа протягом 10 хв.

Відомо спосіб виготовлення деревностружкової плити та формованих виробів, який полягає у пресуванні деревної стружки, дрібнозернистого піску та наприклад корба мідної або фенольної смоли, ізоціанату або термопласти у вигляді водної емульсії. До композиції додається хлористий амоній, а також гідрофобізуючі засоби – парафін та віск. Додаються вогнезахисні засоби – борна кислота та фосфат амонію [127], або з кристалічним водонерозчинним полі фосфатом амонію, який забезпечує високу стійкість до вилуговування [128]. З метою зниження горючості плит, у суміш вводять оксид магнію, мінерал серпентиніт, а також керамзитовий пил та емульгатор [128]. Для спрощення технології виготовлення плит використовують сирі стружки, до яких вводять антипірен [110].

Інший спосіб отримання деревностружкової плити полягає в просочені деревної стружки засобом, який є результатом дегідрування сухої рослинної речовини в хлорсульфоновій кислоті аліловим спиртом [128]. Використовуються іонні фосфонієві сполуки, які наносяться у вигляді водних або органічних розчинів разом із каталізатором, який прискорює реакцію з целюлозою. Таким каталізатором можуть бути такі сполуки: три- (2,3 епоксипропіл) фосфат з три (оксиметил) меламіном або карбамідом, оксид три (1-азиридиніл) фосфину з три (оксиметил) меламіном [128, 129].

Деревноволокнисті плити сумісні з такими антипіренами, як тетрагідрат октаборату натрію, борна кислота, фосфати и поліфосфати амонію (37...44 %), тетра (гідроксиметил) фосфонійхлорид або суміші дициандіаміду з фосфорною

кислотою, предконденсату диціандіаміду, фосфорної кислоти та формальдегіду, суміші меламіну, фосфорної кислоти та диціандіаміду, гуанілуреафосфату [130].

Вивчався вплив на горючість деревноволокнистої плити та інших антипіренів: синтетичного бората кальцію, гідрату окису алюмінію, бокситу, доломіту, фторфосфату кальцію, гіпсу, олії [131, 132].

Для виготовлення шаруватих матеріалів, листів або панелей використовують вогнезахисну композицію, яка представляє собою синтетичну смолу з диспергованою сіллю борної або кремнієвої кислоти, що містить кристалізаційну воду. В якості солей борної кислоти можуть використовуватись борати лужних металів, солі кремнієвої кислоти, в якості мінералів, що містить природний алюміній, вермікуліт або перліт [128]. Для покращення вогнезахисту, вводять 5...30 % борної кислоти та галогенід лужного або лужноземельного металу [129]. Композиції для просочення деревноволокнистої плити можуть містити рідинне скло та добавки – тетраборат натрію та в якості гідрофобізувальної рідини 30 % лужно-водний розчин силіконового з’єднання [129].

Деревноволокнисті плити отримують додаванням до мінерального волокна, в’яжучого – водорозчинної акрилової смоли, яку отримують сополімерізацією акриламіду з ефіром акрилової кислоти. До отриманої суміші додають сульфат алюмінію, який закріплює на волокні водовідштовхуючий засіб, після чого суміш формують на формовочному приладі [128].

Враховуючи вищенаведене можна констатувати, що виготовлення важкогорючих деревних композитів потребує певних виробничих та технологічних потужностей, що призводить до підвищення собівартості продукції, а також не завжди забезпечує біостійкість і до того ж окремі компоненти відносяться до шкідливих токсичних речовин.

У працях [133-135] зазначено, що при модифікуванні деревини можна підвищити стійкість до водопоглинання та твердість виробів з деревини органічними сполуками, але при цьому не забезпечується вогнестійкість.

Перспективним напрямком досліджень є підвищення вогнестійкості дерев’яних конструкцій за допомогою боразотних сполук та застосування гідрофобних сполук [136-138]. У цих роботах показано, що композиції знижують водопоглинання і біоруйнування, але забезпечують тільки II групу вогнезахисної ефективності та можуть бути використані в якості захисних покриттів деревини будівельних конструкцій.

1.5 Нормативна база щодо захисту виробів з деревини

Вимоги до якості обробки деревини встановлюється нормативними документами, зокрема, ГОСТ 16363 [96]. Цей стандарт поширюється на захисні засоби для деревини, які розчиняються у воді чи органічних розчинниках, і встановлює метод визначення їх вогнезахисних властивостей. Суть випробувань за цим методом полягає у визначенні втрати маси зразків деревини, оброблених

вогнезахисними покриттями чи просочувальними композиціями, під час вогневого випробування. Ефективність вогнезахисної дії засобу оцінюється за величиною втрати маси (таблиця 1.7).

Таблиця 1. 7

Ефективність вогнезахисної дії покриття або просочувального складу за ГОСТ 16363

Втрата маси, %	Група вогнезахисної ефективності засобу
Не більше 9	I
Більше 9, але менше 25	II
25 і більше	не забезпечують

Примітка: I – засоби, що забезпечують одержання важкогорючої деревини;
II – засоби, що забезпечують одержання важкозаймистої деревини.

На цей час, з огляду на важливість застосування вогнезахищеної деревини в підвищенні рівня забезпечення пожежної безпеки різних об'єктів, Держстандарт України надав чинності в Україні міждержавному стандарту ГОСТ 30219 [64]. Згідно з цим стандартом до загальних технічних вимог належать: вимоги до деревини, що підлягає вогнезахисному просочуванню; вимоги до способів вогнезахисного просочування деревини; класифікація вогнезахищеної деревини; вимоги до вогнезахищеної деревини.

На сьогодні технічні вимоги щодо корозійної дії вогнезахищеної деревини на кольорові метали не регламентовано і не розроблено методи їх визначення, навіть у тому випадку, коли вогнезахисний засіб не є агресивним до чорних металів [64].

Вогнезахисному просочуванню можуть піддаватися пиломатеріали, заготовки, клеєні й суцільні дерев'яні будівельні конструкції та вироби з усіх порід деревини. Деревина, як правило, не повинна містити вад будови (ГОСТ 2140 [139]).

Вогнезахисне просочування здійснюється способами, що забезпечують необхідну групу вогнезахисної ефективності за ГОСТ 16363 [96].

Вогнезахищену деревину за ефективністю вогнезахисту поділяють на групи:

I група – деревина, що належить до важкогорючих матеріалів;

II група – деревина, що належить до важкозаймистих матеріалів.

Вогнезахищена деревина I групи поділяється на три підгрупи:

IA – важкогорюча деревина, не здатна до самостійного горіння тривалий час в умовах розвиненої пожежі. Під час випробувань за ГОСТ 16363 [96] середня втрата маси десяти зразків після двохвилинного впливу джерела вогню повинна бути не більше 5 %, максимальна температура димових газів – не більше 220 ºС, самостійне полуменеве горіння і тління відсутні;

IБ – важкогорюча деревина, не здатна до самостійного горіння в умовах розвиненої пожежі. Під час випробувань за [96] середня втрата маси десяти зразків після двохвилинного впливу джерела вогню повинна бути не більше 7 %, максимальна температура димових газів – не більше 250 ºС, тривалість самостійного полуменевого горіння і тління – не більше 1 хв;

ІВ – важкогорюча деревина, не здатна до самостійного горіння в початковий період пожежі. Під час випробувань за [96] максимально припустима втрата маси повинна бути не більше 9 %, максимальна температура димових газів – не більше 350 ºС, тривалість самостійного полуменевого горіння і тління – не більше 1 хв.

Вогнезахищена деревина ІІ групи – це важкозаймиста деревина, не здатна до горіння від малокалорійного джерела запалювання. Під час випробувань за [96] середня втрата маси десяти зразків повинна бути не більше 25 %.

Здатність вогнезахищеної деревини поширювати полум'я поверхнею оцінюється за індексом поширення полум'я відповідно до ГОСТ 12.1.044 [140]:

– вогнезахищена деревина підгруп ІА та ІБ характеризується значеннями індексу поширення полум'я від 0 до 10 включно;
– вогнезахищена деревина підгрупи ІВ характеризується значеннями індексу поширення полум'я не більше 20;
– вогнезахищена деревина групи ІІ характеризується значеннями індексу поширення полум'я не більше 25.

Показники якості вогнебіозахисних засобів для деревини (густина, водневий показник, масова частка компонентів) та методи їх визначення регламентуються [141]. Однак у багатьох випадках зробити хімічний аналіз вогнебіозахисного засобу за методиками неможливо, у стандарті виявлено суттєві помилки та розбіжності, тому стандарт та методики потребують доопрацювання.

Ефективність вогнезахисту деревини багато в чому залежить від способу просочування, реалізація якого регламентується відповідними нормативними документами. Наказом Держстандарту України від 18.12.96 № 544 з 01.01.98 введено в дію міждержавний стандарт ГОСТ 20022.6–93 [82] на заміну ГОСТ 20022.6–86. У роботі [142] розглянуто вимоги до вогнезахисту деревини капілярним просоченням, що забезпечує високу вогнезахисну ефективність і повинен створити умови досягнення необхідної якості захисного покриття і тривалості безпечної експлуатації об'єктів.

Дія стандарту [82] поширюється на деревину і встановлює способи просочування виробів з неї захисними засобами. Для кожного способу просочування встановлено клас захисного засобу за розчинністю згідно з ГОСТ 20022.2 [143]. Захисні засоби для деревини за розчинністю поділяють на: водорозчинні – ВР; розчинні в легких органічних розчинниках – Л; розчинні в оліях і важких нафтопродуктах – М. Вогнезахисне просочування здійснюється за різними технологіями, що забезпечують вогнезахисну ефективність необхідної групи згідно з ГОСТ 16363 [96]. Поверхневе нанесення використовується як для виробів, так і для деревини в конструкціях споруд, а глибоке просочування може використовуватися тільки для виробів.

Важливим аспектом у практиці експлуатації вогнезахищеної деревини є питання визначення стійкості такої деревини до впливу вологої атмосфери й атмосферних опадів. Через визначений проміжок часу експлуатації вогнезахищена деревина внаслідок вимивання антипірену стає горючою.

У стандарті [64] з посиланням на ГОСТ 20022.2 [143] зазначено, що за стійкістю до вимивання засоби вогнезахисту деревини поділяються на такі, що легко вимиваються (ЛВ), вимиваються (В), важко вимиваються (ВВ), не вимиваються (НВ). Вогнезахищена деревина, оброблена захисними засобами, що не вимиваються, використовується відповідно для зовнішніх частин будинків і будівельних конструкцій, оброблена захисними засобами, що важко вимиваються, використовується у приміщеннях з відносною вологістю повітря до 90 %, а також для зовнішніх частин будинків і будівельних конструкцій, які не піддаються дії атмосферних опадів, оброблена захисними засобами, що легко вимиваються, використовується відповідно до вимог чинних норм у приміщеннях з відносною вологістю повітря до 60 %.

Вогнезахищена деревина, що оброблена захисними засобами, які легко вимиваються, допускається до використання на об'єктах I–III класів умов зберігання за [143], де вимивання відсутнє, але можливе гігроскопічне зволоження в замкнутому просторі, що вимиваються, допускається до використання на об'єктах I–V класів умов зберігання, що важко вимиваються, допускається до використання на об'єктах I–VII класів, що не вимиваються, допускається до використання на об'єктах I–XIII класів умов зберігання.

Слід зазначити, що у стандарті [64] наводиться тільки якісна класифікація вогнезахисних засобів за стійкістю до вимивання, запозичена з [143], що стосується захисних засобів для деревини. Вони за характером дії поділяються на: антисептики, антипірени, вогнебіозахисні засоби (засоби комбінованої дії).

Водорозчинні вогнебіозахисні засоби, які є ефективними вогнезахисними засобами і знаходять широке застосування [144], належать до таких, що легко вимиваються (ДСФ, ДМФ, ББ, БС). Ефективність цих засобів обумовлена наявністю легкоплавких солей фосфорної та борної кислот. Засоби, що містять солі хромової кислоти, менш ефективні, але важко вимиваються. Відповідно до ГОСТ 30219 [64] визначення стійкості захисних засобів до вимивання з вогнезахищеної деревини проводять хімічним і мікологічним способами за ГОСТ 16713 [145].

На сьогодні ефективність вогнезахистного оброблення деревини в обов'язковому порядку необхідно проводити за методами згідно з ГОСТ 16363 [96], ГОСТ 30219 [64].

Як свідчать дані [78], для перетворення деревини на важкозаймистий матеріал необхідно досягнути поглинання деревиною антипірену (вогнезахисний засіб МС) в перерахунку на суху речовину в кількості 30...45 кг/м^3, а на важкогорючий матеріал – 50...65 кг/м^3.

Але на реальних пожежах, коли на деревину та інші целюлозовмісні матеріали діють більш інтенсивні променеві теплові потоки, вогнезахист матеріалів може виявитися неефективним. Більш того, вони можуть призвести до збільшення димоутворення і токсичності продуктів горіння. В зв'язку з цим постає необхідність комплексних випробувань вогнебіозахищених виробів з деревини по всьому спектру найбільш важливих показників пожежної небезпеки матеріалів та будівельних виробів [146-152]: температура займання та самозаймання, група

горючості будівельних матеріалів, поширення полум'я по поверхневим шарам, коефіцієнт димоутворення, токсичність продуктів горіння, а також експлуатаційні показники.

Розглядаючи проблему збереження експлуатаційних властивостей деревини, у сферу якої входять різні параметри, від показників міцності деревини, корозійної активності і до біозахисних властивостей, під час розроблення вогнезахисних засобів, необхідно проводити відповідні оцінки [153].

Таким чином, набувають значення сучасні вимоги до якості захисту, збереженню первісних властивостей і природної структури деревини, збереження захисних властивостей під час експлуатації, а також вирішення питання якості експлуатаційних показників.

1.6 Екологічні питання вогнезахисту виробів з деревини

Особливу увагу привертає характер впливу антипіренного компонента на токсичність антисептичного компонента у вогнебіозахисних препаратах. Раніше [154] було встановлено, що препарат ББФ (бура: борна кислота: фторид натрію = 3:3:1) значно токсичніший за чистий фторид натрію (ФН). В разі комбінування ФН з іншими антипіренами (діамонійфосфат, борна кислота + кальцинована сода; діамонійфосфат + сечовина) хоча і не одержали настільки ж високих показників, але спостерігали посилення токсичності суміші (порівняно з чистим ФН). Невелике посилення токсичності суміші виявлено і в разі комбінування ФН із сульфатом амонію. Помітне зниження токсичності спостерігалося, коли антисептик хлорид цинку комбінували із сульфатом амонію чи препаратом "хлорид амонію + алюмоамонійний галун". Таким чином, встановлено як явище синергізму, тобто утворення внаслідок змішування компонентів нових, більш токсичних сполук, так і явище антагонізму, тобто утворення менш токсичних сполук.

В європейських державах встановлено вимоги до безпечності захисних засобів і вогнезахищеної деревини для людей та теплокровних тварин. Встановлено [155-158], що металоорганічні, хлорфенольні сполуки, а також фтору, арсену шкідливі для людей і тварин, тому вони не повинні використовуватися згідно з правилами безпеки. Вказується [158] на небажане використання для житлових приміщень пентахлорфенолу та його солей, оскільки вони, виділяючись із деревини, спричинюють головний біль, важкість, а також захворювання на тонзиліт, фарингіт, бронхіт.

Аналізуючи технічні умови на водні розчини захисних засобів для деревини (ГОСТ 28815–96) [141], можна відзначити, що як антисептики використовуються речовини I, II, III класів небезпечності за ГОСТ 12.1.007 [159]. Так, пентахлорфенолят натрію належить до I класу: речовина небезпечна, подразнює слизові оболонки верхніх дихальних шляхів і шкіряний покрив. Біхромати натрію і калію також належать до I класу: спричинюють місцеве подразнення шкіри і слизових оболонок; загальна токсична дія проявляється в ураженні нирок, печінки, шлунково-

кишкового тракту і серцево-судинної системи; ці речовини є канцерогенами. Фторид натрію, фторид амонію, біфторид-фторид амоній належать до II класу: речовини високонебезпечні; подразнюють слизові оболонки верхніх дихальних шляхів, легенів, шлунку, шкіряний покрив; у разі гострого отруєння головне значення має дія на центральну нервову систему і місцева дія на легені та шлунково-кишковий тракт; ці речовини справляють мутагенний вплив на організм.

Високими вогнезахисними властивостями характеризуються препарати ДМФ (діамонійфосфат + сечовина + фторид натрію): ДМФ-112; ДМФ-551; ДМФ-552. Через присутність у препаратах фториду натрію вони належать до речовин II класу небезпечності. До того ж класу варто віднести препарат МС (ТУ У 00020876.001–99) і препарат для глибокого просочування деревини МС (1:1) (ТУ 400- 1-185–79) такого складу: діамонійфосфат – 7,5 %; сульфат амонію – 7,5 %; фторид натрію – 2,0 %, решта – вода.

Наявність високонебезпечних речовин у рецептурах вогнебіозахисних препаратів зменшує перспективу застосування останніх для вогнезахисту будівельних конструкцій з деревини.

У результаті аналізу стану експлуатації дерев'яних будівельних конструкцій встановлено, що найбільш гострою є проблема запобігання водопоглинення і термічного руйнування деревини, яка ставить необхідність проведення заходів захисту, розроблення яких у значній мірі залежить від правильної оцінки модифікації будівельних конструкцій. Якість модифікованих будівельних матеріалів значною мірою визначається рівнем адгезійного контакту на межі розділу фаз, міграції адсорбованих частинок уздовж поверхні, хімічній взаємодії частинок поблизу розділу двох фаз. На даний час не достатньо висвітлені основи створення модифікаторів шляхом вибору параметрів, таких як взаємозв'язок, екологічність та вимиваємість.

Складність процесів у системі тепломасообміну матеріалів з навколишнім середовищем зумовлює розмаїття підходів до методів визначення експлуатаційної надійності, а створення надійних модифікаторів залежить від впливу факторів навколишнього середовища (вологості, біологічного впливу, високих температур), яке уможливлює комплексне вирішення проблеми шляхом розроблення фізичних моделей та застосування методів математичного моделювання. Встановлено, що критеріальні показники методів випробувань недостатньо інформативні, а випробувальна база не дає можливостей адекватно моделювати умови експлуатації. Не досліджено умови пригнічення вигоряння матеріалів та вимивання антипіренів і вплив на інтенсивність їх виходу гідрофобізаторів. Тому проблема комплексного запобігання прогресуючого руйнування будівельних конструкцій не може бути вирішена за традиційного підходу до захисту матеріалів і її необхідно розглядати як невід'ємну складову системи "навколишнє середовище – модифікований матеріал", яка повинна будуватися на наукових основах з вирішення цієї проблеми.

РОЗДІЛ 2
ВОГНЕЗАХИСТ ВИРОБІВ З ДЕРЕВИНИ

Питаннями модифікування деревини сумішами неорганічних та органічних речовин присвячено порівняно мало робіт. Дослідження, які були проведені у XX столітті Таубкіним С.І., Кальнишем А.Я. та іншими показали, що введення в деревину антибактеріальних речовин та сповільнювачів горіння призводить до гальмування окиснення в газовій і конденсованій фазі та утворенням на поверхні деревини антисептичного захисного шару композиту, але у якості антисептиків використовували речовини I, II небезпечності за ГОСТ 12.1.007 [159]. Ці положення були справедливі для досягнутих тоді глибин просочення деревини та незначної ефективності антипіренів і антисептиків, існуючих технологій та технічних засобів оброблення. Подальший розвиток ці положення одержали у працях Тичино М.О., Леоновича О.О., які значну увагу приділяли захисту від впливу вогню деревини і не враховували фактори біозахисту та умов експлуатації.

Дослідження, які пов’язані з гідротермічним обробленням неорганічними речовинами, застосуванням олігомерів та мономерів були розглянуті при вирішенні проблеми отримання композитів з деревини у працях Расева А.І., Титуніна А.О. та іншими, однак розкриттю закономірностей термічної та біологічної деструкції целюлозовмісних матеріалів було недостатньо приділено уваги.

Формування деструктивних зон у будівельних конструкціях з вогнезахищеної деревини нерозривно пов’язано з процесами руйнування структурних елементів та утворення на поверхні захисного шару. Для встановлення розмірів деструктивних зон, актуальною задачею є визначення кількісних і якісних параметрів захисних засобів на поверхні целюлозовмісного матеріалу. При її вирішенні був задіяний комплексний метод досліджень, який включав вивчення структури та фізичне моделювання процесів просочення та деструкції за допомогою еквівалентних матеріалів.

2.1 Структура та склад деревини

Для дослідження фізико-хімічних процесів модифікування деревини неорганічними і органічними речовинами вивчено структуру деревини і природних волокон та їх зміну при модифікуванні.

Деревина складається з 40...50% целюлози, 20...30% лігніну, 15...30% геміцелюлози і 1...3% смоли і дубильні речовин. До складу деревини входить 49,5% вуглецю, 44,08% кисню, 0,12% азоту, 6,3% водню і 0,2...1,7% мінеральних речовин [7, 8, 160-163].

Відмінна особливість структури деревини полягає в тому, що вона складається з безлічі клітин волокнистого будови, які орієнтовані в основному уздовж осі

стовбура. Розташування волокон служать причиною не однакових властивостей деревини в радіальному, тангенціальному і поздовжньому напрямках. Порожнини клітин, на які припадає значна частина об'єму, формують разом з міжклітинними проміжками велику пористість деревини.

Клітини в деревині мають різне функціональне значення. Одні з них виконують функції провідних клітин, інші – опорних або механічних [7, 162-164]. Так деревина хвойних порід має відносно просту будову (рис. 2.1). Вона складається з клітин майже одного типу – трахеїди. Це веретеноподібні клітини довжиною від 1,5 до 5 мм. Листяні породи мають більш складну анатомічну будову (рис. 2.2). Провідними клітинами слугують судини – довгі трубки шириною 0,02...0,5 мм.

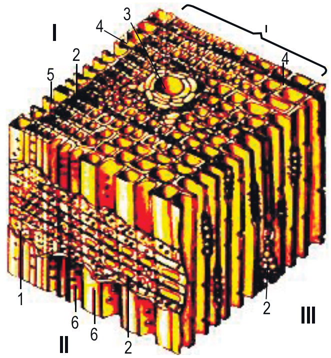
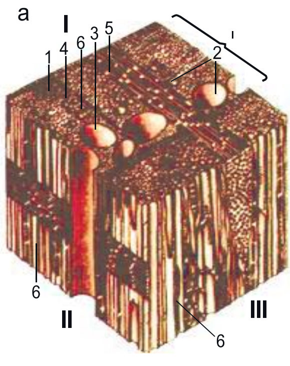


Рис. 2.1. Схема мікроскопічної будови деревини хвойних порід (розріз: I – поперечний, II – радіальний, III - тангенціальний): 1 – річний шар; 2 – смоляний хід; 3 – вертикальний смоляний хід; 4, 5 – пізні трахеїди; 6 – пори; 7 – серцевинний промінь



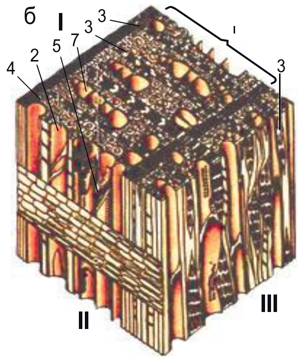


Рис. 2.2. Схема мікроскопічної будови деревини листяних порід: а – дуб, б – береза (розріз: I – поперечний, II – радіальний, III – тангенціальний): 1 – річні шари; 2 – сосуди; 3, 5 – серцевинні промені; 4, 6 – волокна ліброформа

У деревині хвойних та листяних порід (рис. 2.3) провідну функцію виконують трахеїди, що становлять основну частку її об'єму та являють собою витягнуті, звужені на кінцях клітини, які розташовані уздовж осі стовбура дерева. Діаметр порожнин трахеїд коливається в ранній зоні річного шару від $3 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-5}$, а в пізній зоні від $1,3 \cdot 10^{-5}$ до $2,5 \cdot 10^{-5}$ м. Трахеїди сполучуються порами, що перегороджені мембранами з отворами, діаметр яких оцінюється величиною $(2...6) \cdot 10^{-7}$ м. Пори розташовані головним чином на кінцевих стінках звуженої частини трахеїд, тому сполучаються між собою переважно в напрямку вздовж стовбура. Тому проникність деревини вздовж волокон значно вище, ніж поперек [160-163].

Порівняльна капілярна проникність деревини різних хвойних порід визначається числом пор, а також діаметром і числом отворів в їх мембранах. При життєдіяльності дерева в ядрі і стиглої деревини відкладаються смолисті речовини. Вони частково закупорюють отвори в мембранах пор, в результаті чого проникність цих частин стовбура істотно зменшується в порівнянні з проникністю заболоні. Певну роль у цьому відіграє і та обставина, що в ядрі стиглої деревини мембрани пор мають зрушене розташування (рис. 2.3, а) і порожнини пор перекриті торосами.

Так у деревині листяних порід основні елементи – судини, що являють собою довгі (до 3 м) трубки, які утворилися з ряду коротких клітин і спостерігаються у вигляді поперечних діафрагм з одним круглим (проста перфорація) або декількома щілистими (сходова перфорація) отворами. Діаметр судин – $(3…10) \cdot 10^{-5}$ м. Між судинами розташовані клітини серцевинних променів, які з'єднуються між собою і з судинами переважно простими порами. Проникність деревини листяних порід, так само як і хвойних, істотно більше вздовж волокон, ніж поперек, а проникність ядра менше заболоні.

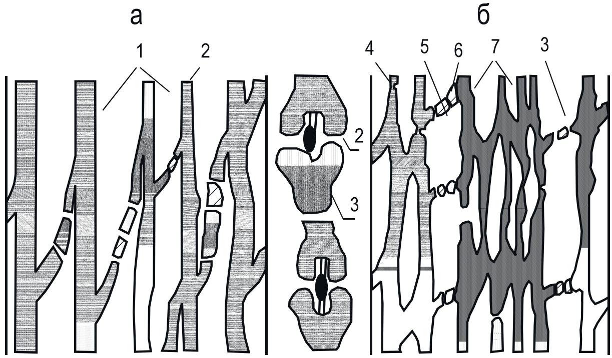


Рис. 2.3. Схеми капілярної структури деревини (а – хвойні породи, б – листяні породи): 1 – трахеїди; 2,3,4 – пори; 5 – сосуди; 6 – діафрагма; 7 – клітини ліброформи

Целюлозні волокна є і найбільш поширеними текстильними волокнами, в основі яких лежить целюлоза. Целюлоза є високомолекулярна сполука, утворене залишками в-Д-глюкопіраноз, які з'єднані один з одним глюкозидними зв'язками: $[C_6H_7O_2(OH)_3]$ *n*, де *n* – ступінь полімеризації [163]. Для целюлози бавовни *n*=10000...15000. Наявність в макромолекулі целюлози великого числа гідроксильних груп, міцність глюкозидного зв'язку і сумарна енергія міжмолекулярних водневих зв'язків визначають специфічні властивості бавовняного волокна.

Целюлоза має складну надмолекулярну структуру, для якої характерна яскраво виражена фібрилярність [11]. Макромолекули целюлози взаємодіють між собою за допомогою сил Ван-дер-Ваальса і утворенням водневих зв'язків між гідроксильними групами. Велика протяжність цієї взаємодії пояснює той факт, що целюлоза нерозчинна у воді, хоча є гідрофільним речовиною.

Компонентний склад деревини різних порід істотно коливається (табл. 2.1) [13, 160-162]. Целюлозу, лігнін і геміцелюлозу знаходяться в складі деревини не відокремлено один від одного, а вони утворюють хімічні зв'язки, за рахунок яких формується лігновуглеводний комплекс деревини у вигляді волокон.

Таблиця 2. 1

Компонентний склад деревини

Порода деревини	Целюлоза	Лігнін	Ґеміо-целюлоза	Екстрактивні речовини	Зола
Хвойні породи					
Ялина звичайна	52,4	28,1	20,2	2,9	0,20
Ялина сибірська	46,1	28,4	18,3	2,6	0,32
Сосна	51,9	28,2	19,8	6,7	0,20
Модрина	45,8	29,5	9,3	6,9	1,00
Кедр	52,5	30,4	19,3	3,9	0,11
Листяні породи					
Береза	31,0	19,5	28,3	5,9	0,38
Дуб	37,1	22,5	24,1	7,5	0,27
Осика	47,2	21,2	22,8	4,1	0,26

Таким чином, деревина та текстильні волокна є капілярно-пористими композиційними матеріалами, в яких макромолекули целюлози, проникаючи у матрицю лігніну і геміоцеллюлози, виконують функцію «арматури», що забезпечує високу міцність та інші унікальні властивості. Поверхня клітинних стінок деревини насичена гідроксильними групами целюлози, геміцелюлози та лігніну, утворюючими лігновуглеводний комплекс. Поверхневі гідроксиди комплексу беруть участь у реакціях при хімічному модифікуванні поверхні деревини, тобто ціленаправлено змінювати експлуатаційні характеристики деревини, варіювати гідрофільні властивості поверхні, управляти адгезійною міцністю лакофарбових матеріалів, ефективно захищати конструкції з деревини від негативного впливу біотичних і абіотичних факторів навколишнього середовища (надлишкового зволоження, біокоррозії, терморозкладу), зберігаючи при цьому властивості деревини як будівельного матеріалу.

2.2 Фізико-хімічні основи модифікування деревини

Просочуючі речовини надзвичайно різноманітні за властивостями і характером їх взаємодії з деревиною. Вони можуть проникати в деревину суто механічним шляхом, адсорбуватися її речовиною, вступати в хімічну реакцію. Характер фізико-механічних явищ, які супроводжують просочення, дуже складний, вони ще не цілком вивчені, тому процеси просочення деревини можна розглядати як наступну сукупність: рух рідини в деревині під дією капілярного та надлишкового тиску; дифузійного переміщення молекул або іонів просочуючих речовин в деревині по порожнинах клітин, заповнених водою та повітрям.

Процеси просочення протікають зазвичай в умовах спільної дії всіх вказаних явищ, але відносна ефективність того чи іншого з них може бути різною при різних способах просочення. За порівняльної проникності рідинами деревина може бути умовно розділена на три групи: легко просочувальна, помірно просочувальна і важко просочувальна [143]. До першої групи належить деревина розсіяно-судинних порід (берези, бука), а також заболоні сосни; до важко просочувальної – деревина ялини, модрини, ялиці, ядрова деревина сосни, дуба та ясена, інші породи займають проміжне положення.

2.2.1. Рух просочувальних рідини при модифікуванні деревини під дією капілярних сил.

Відомо, що рівнодіюча молекулярних сил в поверхневому шарі рідини спрямована всередину цієї рідини і її дія аналогічно утворенню на межі розділу "рідина-газ" розтягнутій пружній плівці. Сила натягу цієї плівки, віднесена до одиниці довжини, є коефіцієнтом поверхневого натягу ($\sigma_п$). Поверхневий натяг на вигнутій поверхні рідини є причиною появи додаткового (капілярного) тиску.

Капілярний тиск в циліндричному капілярі визначається виразом [164]:

$$p_к = 2 \cdot \sigma_п \cos\theta / r \text{'} \qquad (2.1)$$

де: $\sigma_п$ – поверхневий натяг;
θ – крайовий кут (кут змочування);
r – радіус капіляра.

Припустимо, що зразок деревини, вісь якого орієнтована в напрямку вздовж волокон, має вологість, що не перевищує межі насичення клітинних стінок, одним кінцем опущений в рідину, що змочується. Виділимо з цього зразка один ряд провідних клітин (судин або трахеїд). Виділений елемент можна представити у вигляді перемежованих макро-і мікрокапілярів, що мають радіуси r_1 та r_2 (рис. 2.4).

Під дією капілярних сил рідина буде заповнювати порожнини макрокапілярів. Нехай до якогось моменту часу τ рідина в капілярі знаходиться в положенні, показаному на схемі. Перепад тиску Δp, що викликає рух рідини вгору, обумовлений капілярним тиском $p_к$, тиском сили тяжіння $p_т$ і тиском, що викликається опором повітря, що витісняється $p_в$ дорівнює:

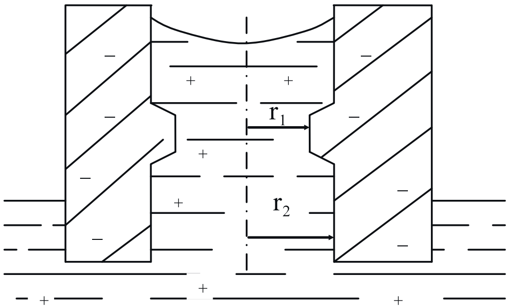


Рис. 2.4. Спрощена капілярна схема у деревині

$$\Delta p = p_к - p_T - p_в. \quad (2.2)$$

Інтенсивність руху рідини по капіляру, що виражається її об'ємною швидкістю $dV/d\tau$, м^3/с, визначається рівнянням Пуазейля [165]:

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{\pi \cdot r^2}{8 \cdot \mu \cdot l} \Delta p, \quad (2.3)$$

де: r, l – радіус капіляра та його довжина,

μ – в'язкість рідини.

Основний опір руху рідини в деревині надають мікрокапіляри. У порівнянні з ним опір макрокапілляров і опір повітря, що витісняється рідиною і виходить з протилежного кінця зразка дуже невеликі і ними можна знехтувати. Враховуючи цю обставину і маючи на увазі, що $p_к = \delta_1 \rho g$ з рівнянь (2.1) – (2.3) отримуємо:

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{\pi r^2}{8\mu\delta_2 l}\left(\frac{2\sigma_n \cos\theta}{r_1} - \delta_1 \rho g\right), \quad (2.4)$$

де: $\delta_2 = \sum l_2$ – сумарна довжина мікрокапілярів (мембран в порах і перегородок в порожнинах);

$\delta_1 = \sum l_1$ – сумарна довжина макрокапілярів (сосудів та трахеїд);

ρ – густина рідини;

g – прискорення вільного падіння.

Лінійну швидкість руху рідини $d\delta/d\tau$ отримаємо діленням обох частин рівняння (2.4) на площу макрокапіляра πr_1^2:

$$\frac{d\delta}{d\tau} = \frac{r_2^2}{8\mu\delta_2 r_1^2}\left(\frac{2\sigma_n \cos\theta}{r_1} - \delta_1 \rho g\right). \quad (2.5)$$

Розрахунки проведені Расевим А.І. за рівнянням (2.5) показують, що швидкість руху рідини по капілярам деревини коливається: вздовж волокон 30…150 мм, поперек волокон 0,2…3,0 мм за добу, що достатньо задовільно узгоджується з експериментальними та практичними даними [165].

Підйом рідини в капілярі припиняється, коли капілярний тиск стає рівним по абсолютній величині тиску сили тяжіння. Максимальна висота підйому становить:

$$\delta_{\max} = 2\sigma_n \cdot \cos\theta / (r_1 \rho g). \tag{2.6}$$

У деревині, як показують експерименти, ця висота не перевищує 1 м [166].

При повному зануренні деревини у рідину, переміщення її по капілярах деревини відбувається одночасно з усіх боків. Тиск сили тяжіння в цьому випадку практично не робить впливу на швидкість переміщення. Однак капілярному тиску буде протидіяти тиск затисненого всередині деревини повітря. Перепад тиску, що викликає рух рідини, характеризується виразом:

$$\Delta p = p_к + p_о - p_в, \tag{2.7}$$

де p_o – тиск оточуючого деревину середовища.

Величина повітряного тиску залежить від товщини просоченої зони і форми зразка. Вона визначається виразами [165]:

для необмеженої пластини товщиною $S=2R$:

$$p_b = p_o \frac{R}{R-\delta}; \tag{2.8}$$

для циліндра радіусом R:

$$p_к = p_o \frac{R^2}{(R-\delta)^2}, \tag{2.9}$$

де δ – товщина просоченої зони.

У відповідності з цим і формулою (2.5) рівняння лінійної швидкості руху рідини запишеться для пластини, у вигляді:

$$\frac{d\delta}{d\tau} = \frac{r_2^4}{8\mu\delta_1 r_1^2}\left[\frac{2\sigma_n \cos\theta}{r_1} + p_o\left(1 - \frac{R}{R-\delta}\right)\right]. \tag{2.10}$$

При рівності капілярного тиску і тиску затисненого повітря переміщення рідини припиниться, а глибина проникнення δ буде максимальною:

$$\delta_{\max} = \frac{S}{2[1 + pr_1/(2\sigma_n \cos\theta)]}, \tag{2.11}$$

де S – площа перерізу деревини.

Для вологої деревині, повністю зануреною в рідину, можливість капілярного руху взагалі виключена у зв’язку з відсутністю в об’ємі деревини різниці капілярних тисків.

З викладеного можна зробити висновок, що використання чисто капілярного руху рідини в деревині, без застосування зовнішнього тиску, доцільно для просочення тільки сухої або підсушеної і на дуже невелику глибину. Просочувальні рідини необхідно використовувати мало в’язкі, які добре змочують деревину, і підігріті, оскільки з підвищенням температури знижується їх в’язкість і підвищується швидкість проникнення в деревину.

2.2.2. Дифузія просочуючих речовин в деревину.

Якщо деревина занурена в просочувальний сольовий розчин то молекули або іони солей за рахунок дифузії з розчину у воду, що заповнює порожнини клітин, насичують матеріал. Відбувається так зване дифузійне просочення.

Інтенсивність дифузійного потоку характеризується рівнянням Фіка [167]:

$$i = -D(d\omega / dx) \quad , \qquad (2.12)$$

де: D – коефіцієнт дифузії, м^2/с;

$d\omega/dx$ – градієнт концентрації речовини у воді, що знаходиться в порожнинах клітин, кг/(м^3·м).

Коефіцієнт дифузії тих або інших речовин в деревину залежить від її вологості та температури, напряму потоку відносно волокон, в’язкості розчинника, розміру молекул або іонів.

Для розчинів коефіцієнт дифузії D_o може бути розрахований теоретично за рівнянням Ейнштейна [168, 169]:

$$D_o = \frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\mu r_o}, \qquad (2.13)$$

де: R – універсальна газова стала [8,31·107 Дж/(моль·К)];

T – абсолютна температура, К;

N – число Авогадро (6,023·1023 1/моль);

μ – в’язкість просочувальної речовини, кг/(м·с);

r_0 – радіус молекул речовин, м.

Дифузія молекул або іонів просочувальних речовин в капілярній системі деревини протікає значно повільніше, ніж у самому розчині, так як лише частина її поперечного перерізу заповнена рідиною і рухомі частинки змушені долати додатковий опір при проходженні крізь мембрани пор [170].

Важливим показником процесу просочення є поглинання (П, кг/м^3), що характеризує масу сухої речовини, що введена в одиницю об’єму деревини. Між концентрацією речовини в воді, яку вміщує деревина, ω та поглинанням існує залежність [171]

$$\omega = \frac{П\rho_б}{\rho_б(u - u_{пи})} = \frac{П10^5}{\rho_в(W - W_{пи})} , \qquad (2.14)$$

де: $\rho_б$ – густина деревини, кг/м^3;

W – вологість деревини до оброблення, %;

u – вологовміст деревини, кг/кг;

$\rho_в$ – густина води (1000 кг/м^3).

При просоченні деревини водними розчинами до неї вводиться деяка кількість розчину. Густина деревини при цьому збільшується на величину V_p·1000, де V_p – об’єм розчину, що введений в одиницю об’єму деревини. Концентрація ж речовини

в деревині відповідно зменшується в порівнянні з концентрацією розчину, що в неї вводиться. Величина цієї концентрації визначається за виразом:

$$\omega = \frac{V_p \cdot \omega_c 10^5}{V_p \cdot 10^5 + \rho_в (W - W_{пи})}, \tag{2.15}$$

де, $\omega_с$ – концентрація речовини у розчині, що вводиться в деревину.

Оскільки величина поглинання $П=V_p \cdot \omega_c$, вираз (2.15) після перетворень може бути представлений у вигляді:

$$\omega = \omega_c \frac{П \cdot 10^5}{П \cdot 10^5 + \rho_в \cdot \omega_c (W - W_{пи})}. \tag{2.16}$$

Основна мета просочення – забезпечити рівномірний розподіл просочувального агента по довжині й перетину виробу з деревини. Просочування методом гарячої ванни не дає рівномірного розподілу просочувального засобу всередині деревини, а в разі просочення методом горяче-холодних ванни вміст просочувального агента практично вирівнюється по всій довжині

2.2.3. Рух просочувальних рідин при модифікуванні деревини під дією надлишкового тиску.

Створення при просоченні надлишкового тиску можливо різними методами. В практиці застосовують метод витримки попередньо нагрітої деревини в холодній ванні і автоклавний метод, що має основне промислове значення.

Просочення у ваннах з попереднім нагріванням деревини відрізняється простотою технологічних прийомів. Деревину спочатку витримують якийсь час у гарячій рідині або нагрівають іншим способом, а потім поміщають у ванну з холодною рідиною, де і відбувається власне просочення. При нагріванні зростає тиск пароповітряної суміші в порожнинах клітин частково за рахунок температурного розширення, а головним чином – за рахунок зростання парціального тиску пари. Внаслідок газопроникності деревини відбувається часткове видалення з неї пароповітряної суміші і тиск встановлюється близьким до атмосферного, причому основну частку його складає парціальний тиск водяної пари, відповідне температурі і ступеня насичення його в порожнинах клітин. При наступному охолодженні деревини, повністю зануреною в рідину, тиск у порожнинах клітин знижується як в результаті власне температурного ефекту, так і, в основному, за рахунок конденсації водяної пари (оскільки тиск насичення водяної пари різко зменшується з пониженням температури).

Тиск рідини у ванні, рівний атмосферному тиску, стає надлишковим по відношенню до тиску в деревині. При цьому утворюється перепад тиску (вакууму) і відбувається поглинання деревиною просочувальної рідини. Перепад тиску визначається виразом [165]:

$$\Delta p = p_a - \left[p_{n2} + \left(p_o - p_{n1}\right)\frac{T_2}{T_1} \right], \qquad (2.17)$$

де: p_a – атмосферний, або барометричний тиск, Па;
p_{n2}– тиск насичення водяної пари в порожнинах клітин охолодженої деревини, відповідне температурі холодної ванни, Па;
p_{n1}– парціальний тиск водяної пари в порожнинах клітин нагрітої деревини, Па;
T_1 – середня абсолютна температура нагрітої деревини, К;
T_2 – те ж для охолодженої деревини, К.

Якщо просоченню піддається деревина вологістю вище межі насичення клітинних стінок парціальний тиск p_{n2} дорівнює тиску насичення p_{n1} при відповідній температурі. Якщо ж вологість деревини нижче межі насичення, цей тиск визначається добутком $p_{n1} = pn2\cdot \varphi$, де φ – рівноважна ступінь насиченості пари в порожнинах клітин, обумовлена по діаграмі рівноважної вологості, яка приймається рівною фактичній вологості деревини.

Перепад тиску ΔP по суті залежить від різниці тисків p_{n1} і p_{n2} яка в свою чергу залежить від вологості деревини, різниці її температури в нагрітому і охолодженому стані і, в значній мірі від рівня температури нагрітої деревини. При підвищенні цього рівня ΔP суттєво підвищується, навіть якщо вказана вище різниця температур залишається такою самою. У всіх випадках при просочуванні у ваннах з попереднім нагріванням перепад ΔP не може бути вище барометричного тиску.

Автоклавний метод створення надлишкового тиску забезпечує більш значний перепад тиску (до 1,5 МПа). Деревину завантажують в герметичний автоклав, який потім заповнюють просочується рідиною. Тиск рідини підвищують до необхідного рівня за допомогою рідинного насосу або компресора [165]. Щільність потоку рідини в деревині під дією надлишкового тиску пропорційна градієнту тиску $dp/d\delta$:

$$i = -K\left(dp / d\delta\right), \qquad (2.18)$$

де, K – коефіцієнт провідності деревини, г/(м·с·Па).

Коефіцієнт провідності, характеризує масу рідини, яка проходить в одиницю часу через деревинний зразок площею 1 м^2 за градієнтом тиску 1 Па/м. Він залежить від породи та місцезнаходження деревини у стовбурі, її температурно-вологісного стану, напряму потоку рідини відносно волокон та властивостей рідини, яка просочує. Чисельні значення цього коефіцієнта встановлюються експериментально.

Капілярний протитиск виникає при примусовому русі рідини через капілярну систему деревини та у напряму назустріч цьому руху.

Розглянемо коротко це явище. Нехай у капілярі (рис. 2.5) тиск $p_2 > p_1$. Під дією різниці тиску $p_2 > p_1$ рідина змушена переміщатися у напряму пониження тиску, що викличе зміну форми меніска капіляра з увігнутою на опуклу (рис. 2.5).

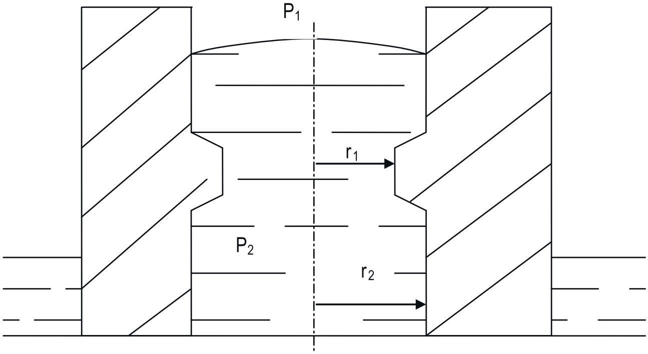


Рис. 2.5. Схема просочення деревини під тиском

Вочевидь, в цьому випадку капілярний тиск, напрямлений всередину рідини, буде зашкоджувати її руху. При цьому рух рідини можливий тільки за позитивного перепаду тиску *Δp*, який дорівнює:

$$\Delta p = p_2 - p_1 - p_к, \tag{2.19}$$

де, $p_к$ – капілярний протитиск в капілярі, форма меніска якого змінилась на опуклу; він залежить від породи та місцезнаходження деревини в стовбурі та від її температурно-вологісного стану; в середньому для заболонної деревини сосни $p_к \approx 0{,}03$ Мпа.

Таким чином, найбільш ефективним способом просочення деревини є просочення під тиском та за умови попереднього видалення повітря з капілярів та пор матеріалу, а також застосування підвищеної температури.

2.3 Взаємодія азотнофосфорних та кремнійорганічних сполук при модифікуванні деревини

Відомо, що деякі неорганічні солі можуть використовуватися як інгібітори (антипірени), тобто знижувати здатність до горіння деревини, пластмас, тканин та інших твердих матеріалів органічного походження. Так у разі нагрівання целюлозних матеріалів вже за температури близько 120 °C починається утворення кислих продуктів розкладу целюлози, що каталізують її руйнування. Наявність такого автокаталізу призводить до того, що вже на початкових стадіях термообробки целюлози має місце її гідроліз, що веде до зниження ступеня полімеризації. За температур 200...220°C починається реакція дегідратації, завдяки якій з одного боку підвищується термічна стійкість проміжних продуктів розпаду, а з іншого

пригнічується реакція деполімеризації. Дегідратація целюлози каталізується кислотами, що виділяються під час розкладу солей. У ролі таких солей можуть використовуватись солі амонію [172]. Більшість їх добре розчиняється у воді і може бути застосована у вигляді концентрованих розчинів. Це такі солі, як моно-, ді-, та поліфосфати амонію, сульфат, оксалат, фосфат амонію, тощо [173]. Всі ці солі мають велику теплоту утворення і тому, розкладаючись, поглинають значну кількість тепла, що виділяється в процесі термодеструкції [174].

З урахуванням вищенаведеного, проведено вивчення взаємовпливу різних солей на горіння полум'я н-гептану. Дослідження проводилась на установці по вивченню інгібувальних властивостей твердих, рідких та газоподібних речовин [175]. Як горюча речовина використовувалась пара н-гептану, одержана способом карбюрації. Досліджуваний розчин розпилювався за допомогою пневматичної форсунки і подавався у полум'я співвісне з ним. Випромінювання полум'я фіксувалось за допомогою спектрометра СДЛ-1. За міру інгібувальної дії приймалось зменшення інтенсивності випромінювання смуги 3064 Å, що належить ОН-радикалу, який відповідає за розповсюдження ланцюгової реакції горіння.

Проведені дослідження інгібувальної дії розчинів сульфатів, нітратів та фосфатів амонію на полум'я н-гептану (рис. 2.6).

З амонійних солей найбільшою інгібувальною здатністю володіє моноамонійфосфат. При дослідженні сумішей речовин картина зовсім інша (рис. 2.6), а саме для водних розчинів неорганічних солей, що вміщують фосфор, відмічений різний вплив на інтенсивність випромінювання ОН-радикалів, наприклад, моноамонійфосфат проявляє набагато більшу інгібувальну ефективність, ніж сульфат амонію. Це показує, що значний вплив на полум'я здійснюють аніони фосфору.

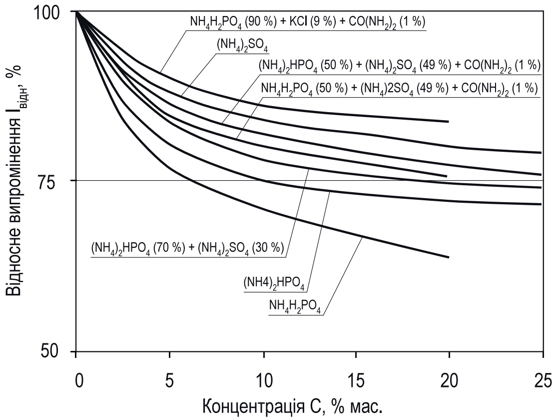


Рис. 2.6. Залежність відносної інтенсивності випромінювання ОН-радикалів від концентрації розчинів солей, що подаються в пальник

Одержані результати показують, що криві розчинів сумішей моноамоніюфосфату або діамонію фосфату з сульфатом амонію лежать між кривими для вихідних солей, що свідчить про адитивність спільної дії. А розчин моноамоніюфосфату та хлориду калію менш ефективний, ніж розчин вихідних солей, тобто спостерігається антагонізм спільної дії.

Для визначення інгібувальних властивостей фосфату сечовини проведено відповідні дослідження [176]. Дослідженням піддавалися суміші розчину ортофосфорної кислоти (концентрацією 5,765; 11,53; 17,295; 23,06 % мас.) з розчином сечовини (концентрацією 3; 6; 9; 12 % мас.) на інтенсивність випромінювання OH^--радикалів полум'я н-гептану (рис. 2.7).

Показано, що зміна концентрації водних розчинів цих речовин у суміші, що подаються в пальник, по різному впливає на інтенсивність випромінювання OH-радикалів. Виявлено, що за концентрації фосфату сечовини у водному розчині в діапазоні 18...27 % мас. посилюється спільна дія та зменшується відносна інтенсивність випромінювання OH^--радикалів на 23...24 %. Ці властивості зберігаються і для композиції на основі фосфату сечовини з полігексаметиленгу анідинфосфатом. Для комплексної сполуки полігексаметиленгуанідин поліфосфат

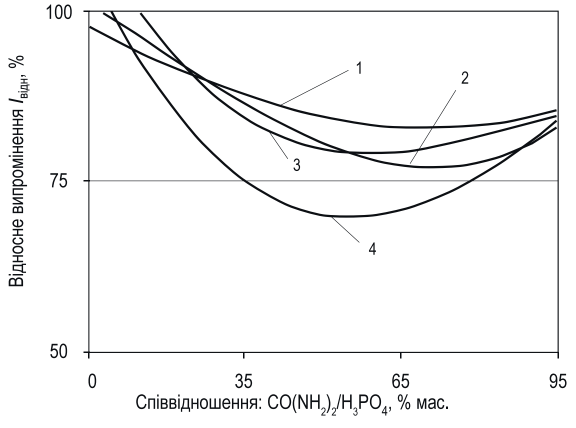


Рис. 2.7. Залежність відносної інтенсивності випромінювання гідроксильних радикалів ($I_{відн.}$, %) від масового співвідношення розчину, що подається в полум'я н-гептану в суміші фосфату сечовини:
1 – 10 %;
2 – 20 %

та ортофосфорної кислоти і сечовини в комплексній сполуці полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію:
3 – 12 %;
4 – 20 %

амонію в діапазоні концентрації 35...45 % мас. зменшується відносна інтенсивність випромінювання OH^--радикалів на 30 %.

Таким чином, встановлено, що водні розчини неорганічних солей проявляють суттєвий гальмуючий вплив на процеси термодеструкції і можуть ефективно використовуватись для захисту целюлозовмісних матеріалів. За результатами дослідження дії на полум'я н-гептану водних розчинів неорганічних солей, що одержують простим розчиненням інградієнтів у воді, відмічається антипіренний ефект.

У якості біоциду було обрано полігексаметиленгуадін [177].

Полігексаметиленгуадін (метацід):

$$[-HNCNH(CH_2)_6-]_n$$

$$NH + \ldots HCl\ (H_3PO_4),\ \ (n=30\div 90),$$

лінійний або розгалужений полімер; прозора склоподібна маса, температура розм'якшення 100...150 ºС, розчинний у воді.

Водний розчин (1 %) має pH=10...10,5. При високих концентраціях у воді внаслідок інтенсивного утворення водневих зв'язків відбувається структурування у макроклубок. Полігексаметиленгуанідин відноситься до малонебезпечних речовин: ЛД50 815 мг/кг для гідрохлориду і 2500 мг/кг для фосфату, при дії на шкіру відповідно 10000 і 13000 мг/кг, у воді водойм ПДК складає 3 мг/дм^3.

Біоцидні властивості полімерного препарату полігексаметиленгуанідину по відношенню до деревини та комплексних сполук антисептика та антипірена визначались в біологічних лабораторіях Українського науково-дослідного інституту механічної обробки деревини. Випробування проводились на тест-культурах бактерій, грибів, нижчих рослин, що добуті з флори "біопошкодженої" деревини. Ефективність полігексаметиленгуанідин фосфату порівнювалась з антисептиками-дезінфекаторами, що використовуються у практиці реставрації "Катаміном-А" і "Катапіном бактерицидним". Були використані однопроцентні водні розчини антисептиків. Експозиція вирощування грибів складала 24 години за 28 °С. Фунгіцидна дія препаратів визначалась відповідно до ГОСТ 9.048–89 [95] за ступенем обростання тест-зразків деревини в процесі вирощування грибів у вологій камері. Аналіз результатів випробувань показав, що бактерицидна активність однопроцентного водного розчину полігексаметиленгуанідинфосфату незначно поступається еталону "Катаміну" та перевищує "Катапін" [50].

Проведеними дослідженнями [178-183] встановлено ефективність антипірену –суміш, що складається з діамонійфосфату, сульфату амонію та змочувальника, а антипірен – полігуксаметиленгуанідін фосфат (хлорид) [184], але ефективність такої суміші є ще недостатньо висока.

Подальші дослідження проводили для оцінювання динаміки біообростання дерев'яних брусків, що послідовно обробляли антипіреном й антисептиком. В якості антипірену використовували розчин суміші солей з 20 % діамонійфосфата, 10 % сульфата амонію і 1% піноутворювача, 89 % води. Оброблені та висушені

до постійної маси бруски деревини обробляли суспензією спор основних видів домових грибів (настояний, білий, плівчастий (Coniophora, Merulius, Hentinas lipidens), а також стовбовий і шпальний чешуйчатий (Trametes serialis, Poria vulgaris)), закладали у вологу камеру й витримували за температури 25°С протягом 60 діб. Результати динаміки втрати маси дерев'яних брусків наведено на рис. 2.8, та в табл. 2.2.

Як видно із таблиці 2.2 зразки деревини, що оброблені тільки одним антипіреном, здатні до значного біоруйнування плісеневими грибами. Зразки деревини, що оброблені комплексними сполуками антисептика та антипірена показали добру стійкість до біоруйнування плісеневими грибами (ГОСТ 9.048) [79].

З урахуванням результатів табл. 2.2 в якості модифікаторів використовують композиції ДСА-1, ДСА-2, ДСА-плюс, ДСА-люкс, ДСА-супер [185-187]:

- ДСА-1, ДСА-2: антипірен, % мас.: діамонійфосфат 20; сульфат амонію 10; змочувач 1; вода – решта;

антисептик, % мас.: полігексаметиленгуанідин хлорид ("Акватон") 2; полігексаметиленгуанідин фосфат ("Гембар") 2; вода – решта;

- ДСА-плюс: антипірен, % мас.: діамонійфосфат 20; сульфат амонію 10; змочувач 1; вода – решта;

антисептик, % мас.: полігексаметиленгуанідин гідрохлорид 3; алкілдиметилбензиламоній хлорид 3; вода – решта;

- ДСА-люкс: антипірен, % мас.: діамонійфосфат 20; сульфат амонію 10; змочувач 1; вода – решта;

антисептик, % мас.: полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду 3; вода – решта;

- ДСА-супер: антипірен, % мас.: діамонійфосфат 20; сульфат амонію 10; змочувач 1; вода – решта;

антисептик, % мас.: полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію 3; вода – решта.

Наступні дослідження були спрямовані на визначення ефективності зниження термічного розкладу деревини, здійсненого шляхом послідовної обробки її антипіреном (з оптимальним співвідношенням компонентів) і полімерним антисептиком. Дослідження проводили за стандартною методикою визначення групи горючості (ГОСТ 30219). Результати дослідження наведено в таблиці 2.3.

Таким чином, послідовне просочування деревини антипіреном та полімерним антисептиком дозволяє підвищити вогнестійкість деревини, з використанням нетоксичних речовин, перетворити її на біозахищений матеріал IV класу небезпечності.

Волокнисті матеріалами з целюлози відрізняються від деревини структурою і фізико-хімічними властивостями, а саме матеріали мають більш розвинуту поверхню не мають капілярів і тому потребують застосування певних модифікаторів та дифузійного просочення.

Для цього було запропоновано антипірен на основі фосфату сечовини, який є кристалічною речовиною і ефективним антипіреном для бавовняних тканин. Фосфат сечовини під дією теплоти (~ 70 ºС) розкладається з виділенням оксиду вуглецю, аміаку, молекулярного азоту з утворенням поліфосфорних кислот. З цією

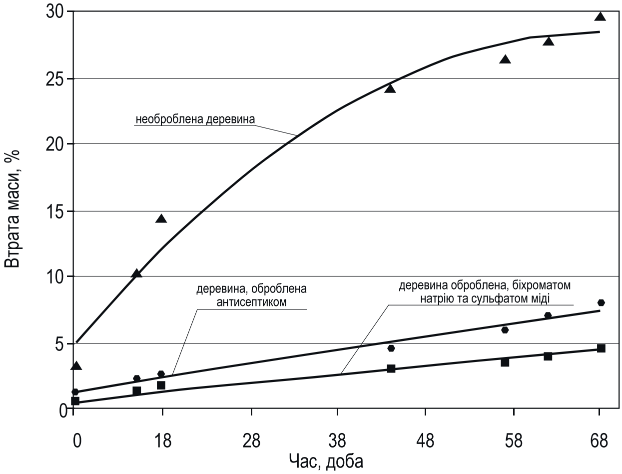


Рис. 2.8. Динаміка втрати маси зразків в процесі біоруйнування

Таблиця 2. 2

Результати дослідження на стійкості деревини (сосни) до біоруйнування

Тип біозахисного препарату	Поглинання деревиною біозахисного препарату, мас. %	Втрати маси зразків після випробувань, %
полігексаметиленгуанідин фосфат	10,42	8,02
полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду	12,01	8,31
полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид	8,87	6,17
полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію	6,25	6,72
еталон: біхромат натрію (калію) + сульфат міді	3,75	4,47
необроблений	-	39,63

метою були вивчені фізико-хімічні основи та проведено дослідження ефективності на конкретних матеріалах [188, 189].

Під час розроблення рецептури просочувальної композиції на основі фосфату сечовини були проведені відповідні дослідження з визначення залежності густини розчинів від концентрації, а також залежності водневого показника від зміни співвідношення компонентів композиції [190, 191].

При цьому необхідно було врахувати зміну співвідношень компонентів композиції (фосфат сечовини), а саме: спочатку було проведено вимірювання густини розчину композиції за таких умов, коли кількість (в масових частках) ортофосфорної кислоти у розчині залишалась постійною, а змінювалась лише кількість сечовини (m (H_3PO_4): m ($CO(NH_2)_2$) = 1,63:1,00; 1,63:1,25; 1,63:1,51; 1,63:1,6; 1,63:1,7; 1,63:2). При цьому при збільшенні кількості сечовини у розчині

Таблиця 2. 3

Вогнестійкість зразків модифікованої деревини

	Витрата антипірену, кг/м²	**Витрата анти-септика, г/м²**	**Середня втрата маса зразка після випробувань, %**	**Група ефективності (ГОСТ 30219)**
Зразок деревини модифікований фос-фатом та сульфатом амонію	0,350	0	8,6	ІВ, важкогорюча
полігексаметил-енгуанідин фосфат	0,350	4,0	6,1	ІБ, важкогорюча
полігексаметил-енгуанідин фосфат карбаміду	0,350	4,0	5,5	ІБ, важкогорюча
полігексаметил-енгуанідин гідрохлорид + алкілдиметил-бензиламоній хлорид	0,320	4,0	5,0	ІБ, важкогорюча
полігексаметил-енгуанідин поліфосфат амонію	0,320	4,0	4,8	ІА, важкогорюча

збільшувалась не тільки концентрація сечовини (18,9 %; 25,66 %; 28,4 %; 30,61 %; 33,4 %; 37,8 % відповідно), а й і густина розчину композиції (1,223 г/см³; 1,247 г/см³; 1,256 г/см³; 1,264 г/см³; 1,274 г/см³; 1,291 г/см³ відповідно). В іншому випадку вимірювання густини розчину композиції проводили за таких умов, коли кількість (в масових частках) сечовини у розчині залишалась постійною, а змінювалась лише кількість ортофосфорної кислоти (m (H_3PO_4): m ($CO(NH_2)_2$) = 2,12:1; 2,3:1; 2,44:1; 2,5:1; 2,6:1). В цьому випадку також збільшувалась не тільки концентрація ортофосфорної кислоти у розчині композиції (39,9 %; 43,6 %; 46,05%; 47,54 %; 49,12 % відповідно), а й і густина розчину композиції (1,282 г/см³; 1,3055 г/см³; 1,322 г/см³; 1,3311 г/см³; 1,341 г/см³ відповідно), як це видно з рис. 2.9.

Для вимірювання водневого показника (pH) розчину було приготовлено декілька розчинів композиції з різним співвідношенням компонентів m ($CO(NH_2)_2$): m (H_3PO_4) = (1:1 (60 г: 98 г); (1,5:1 (90 г: 98 г); (1,75:1 (105 г: 98 г); 2:1 (120 г: 98 г); 3:1 (180 г: 98 г); 5:1 (300 г: 98 г) відповідно).

При цьому виявилось, що при збільшенні кількості сечовини у розчині збільшується і водневий показник, а саме: pH (1:1) = 2; pH (1,5:1) = 2,05; pH (1,75:1) = 2,13; pH (2:1) = 2,2; pH (3:1) = 2,3; pH (5:1) = 2,4, як це показано на рис. 2.10.

З урахуванням вищенаведеного можна зробити висновок про те, що стехіометричним співвідношенням компонентів композиції ($CO(NH_2)_2$:(H_3PO_4)) є співвідношення 2:1. При додаванні до цієї суміші 1% антисептика полігексаметиленгуанідіну не вплинуло на показники. Таким чином отримано водний розчин комплексної сполуки полігексаметиленгуанідин фосфат сечовини [188, 191]. Густина композиції при 20 °С становила 1,220 г/см³, значення водневого показника (pH) композиції – 2,4.

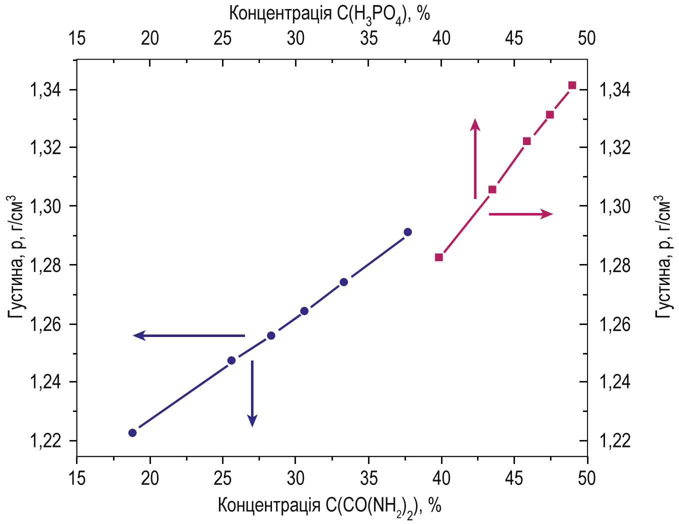


Рис. 2.9. Залежність густини розчину композиції від концентрації сечовини ($CO(NH_2)_2$) та від концентрації ортофосфорної кислоти (H_3PO_4)

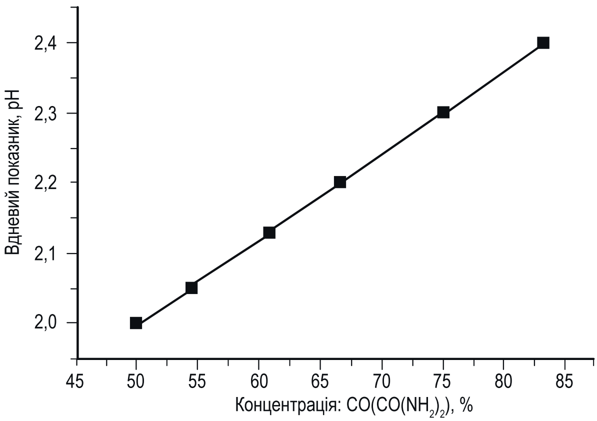


Рис. 2.10. Залежність водневого показника (pH) від концентрації сечовини у розчині

Для підтвердження можливості утворення комплексної сполуки проведено спектрометричні дослідження. Атоми, що утворюють хімічні сполуки, знаходяться в безупинному коливальному русі, інтенсивність якого залежить від температури і природи хімічної сполуки. Між коливальним рухом атомів у молекулах (сполуках) і електромагнітними коливаннями зовнішнього джерела світла при збіганні

їх частот повинен спостерігатися резонанс, результатами якого є поглинання енергії і перехід молекули з основного на один із збуджених коливальних рівнів. Кванти коливальних переходів у молекулах можуть бути порівнянні з енергією ІЧ-випромінювання. Саме тому спектри, поглинання в ІЧ-області відповідають коливальним переходам: $\nu = 102...104$ с$^{-1}$, $\lambda = 10^{-2}...10^{-4}$ см.

Слід зазначити, що стосовно спектрів поглинання в ІЧ-області діє правило відбору: із квантово-механічної точки зору коливання активне в ІЧ-спектрі, якщо при коливанні змінюється дипольний момент молекули. Це означає, наприклад, якщо двохатомна молекула складається з однакових атомів і не має дипольного моменту, то вона не здатна до поглинання ІЧ-випромінювання.

Для одержання ІЧ-спектру сполуки необхідно піддати її дії ІЧ-випромінювання і виміряти кількість світла кожної довжини хвилі, пропущеної цією сполукою. Максимальному поглинанню буде відповідати деяка частота коливань, яка є строго визначеною характеристикою для даного зв’язку, комбінації атомів, структурного елемента молекули і називається її смугою поглинання. Сукупність таких смуг, що характеризують дану молекулу, називається її ІЧ-спектром. Оскільки встановлено, що багато функціональних груп переходять із сполуки в сполуку без значного зсуву і зміни їх смуг, що характеризують поглинання ІЧ-спектру, порівняння ІЧ-спектру досліджуваної речовини з стандартом або з табличними значеннями характеристичних смуг поглинання функціональних груп дозволяє надійно ідентифікувати об’єкт дослідження або визначити за спектром присутність у молекулі різних груп і зв’язків і, тим самим, встановити будову молекули. Зовнішні і внутрішні фактори (електричні ефекти прилеглих груп, водневі зв’язки, адсорбований стан і т. ін.) викликають зсув смуг поглинання від їх нормального положення. На основі характеру і величини зсувів можна зробити висновки про стан молекул за даних умов.

Важливою характеристикою смуги поглинання є також її інтенсивність. Посилення коливання приводить до зміни розподілу заряду всередині молекули. Чим більше ця зміна, тим сильніше поглинання і тим вище інтенсивність смуги поглинання. Інтенсивність смуги поглинання залежить також від концентрації речовини. Ця залежність використовується в ІЧ-спектрофотометрії для кількісних визначень вмісту поглинаючих ІЧ-випромінювання компонентів (переважно у розчинах) на основі закону Бугера-Ламберта-Бера [190]:

$$lg\, I_0/I = A_\lambda = k_\lambda\, lc, \qquad (2.20)$$

де I_0/I – відносна (в одиницях шкали вимірювального приладу) інтенсивність світлових потоків відповідно до і після проходження поглинаючого шару;

A_λ – оптична густина;

k_λ – десятковий коефіцієнт поглинання;

l – товщина поглинаючого шару;

c – концентрація.

Для проведення досліджень використовували двопроменевий спектрофотометр “Specord M-80”, що має діапазон вимірювання 4000...200 см$^{-1}$. Джерелом випромінювання служить Ni – Cr випромінювач зі спіраллю розжарення діаметром 4 мм і висотою 14 мм.

Для дослідження застосовувалась методика приготування зразка твердої речовини у вигляді таблеток з KBr. Наважку досліджуваного зразка масою 8 мг ретельно перемішували з 392 мг оптично чистого калію бромистого у агатовій ступці, а потім у вібромлині. Отриману суміш таблетували за допомогою прес-форми у прозору таблетку, що розміщували у кюветному відділенні прибору.

В результаті проведених досліджень встановлено, що тетраедричний ортофосфат-іон має, як і всі тетраедричні молекули і іони, чотири різні коливальні частоти, з яких в ІЧ-області активні і спостерігаються тільки дві інтенсивні смуги (іноді складна, розщеплена на окремі смуги) валентних коливань зв’язків РО в області 940...1100 см$^{-1}$ і смуга деформаційних коливань середньої інтенсивності близько 540...650 см$^{-1}$, що також може розщеплюватися на окремі компоненти [192].

Як видно з ІЧ-спектрів (рис. 2.11-2.14) у всіх зразках присутні смуги валентних коливань зв’язків РО.

В ІЧ-спектрі сечовини присутні яскраво виражені дублети 1630, 1675см$^{-1}$ (валентне коливання С=О) і 3345, 3445 см$^{-1}$ (валентні коливання груп NH), за якими можна легко ідентифікувати ці сполуки в складних сумішах. З літературних даних [192] відомо, що за ІЧ-спектром можна не тільки однозначно встановити утворення комплексної сполуки, але і визначити, як відбувається координація (через атоми азоту або кисню). У нашому випадку відбувається зменшення частоти валентного коливання С=О, при практично незмінних значеннях частот валентних коливань NH, що свідчить на користь утворення сполуки (рис. 2.11, 2.12):

$$\left[2CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4 \cdot m(NH_2 - \underset{\substack{|\\ NH_2PO_4}}{CH} - NH(CH_2)_6 - NH_2)_n\right]$$

Крім того, вигляд смуг поглинання свідчить про підвищення ступеня симетрії (зникає розщеплення на окремі смуги) і про утворення нових зв’язків.

Таким чином, можна із впевненістю говорити про утворення комплексу сечовини з фосфорною кислотою складу 1:1 (рис. 2.11), що добре погодиться з інформаційними джерелами [192-194]. В інших випадках (зразки 2–4, рис. 2.12–2.14), очевидно утворюються суміші комплексу і сечовини.

На жаль, спектр фосфату сечовини з полігексаметиленгуанідином виходить малорельєфний через низький вміст полігексаметиленгуанідину (рис. 2.15), але по області 3700...3000 см$^{-1}$ відбувається взаємодія, тому, що ця область спектра відмінна і від спектра індивідуального комплексу (рис. 2.16), і від спектра полігексаметиленгуанідина (рис. 2.17), що є основною речовиною продукту полігексаметиленгуанідина.

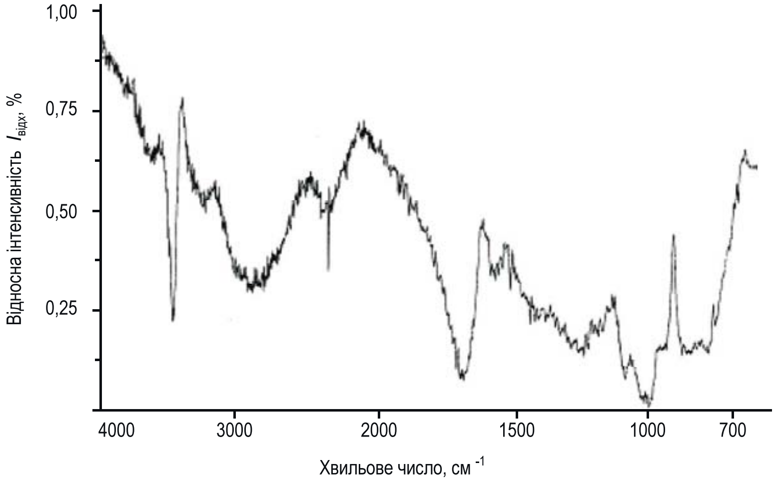


Рис. 2.11. ІЧ-спектр зразка зі співвідношенням компонентів $CO(NH_2)_2 : H_3PO_4 = 1:1$

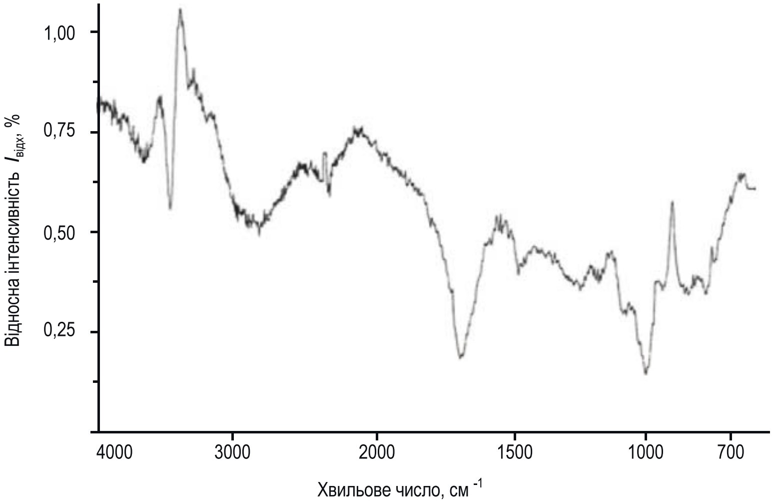


Рис. 2.12. ІЧ-спектр зразка зі співвідношенням компонентів $CO(NH_2)_2 : H_3PO_4 = 2:1$

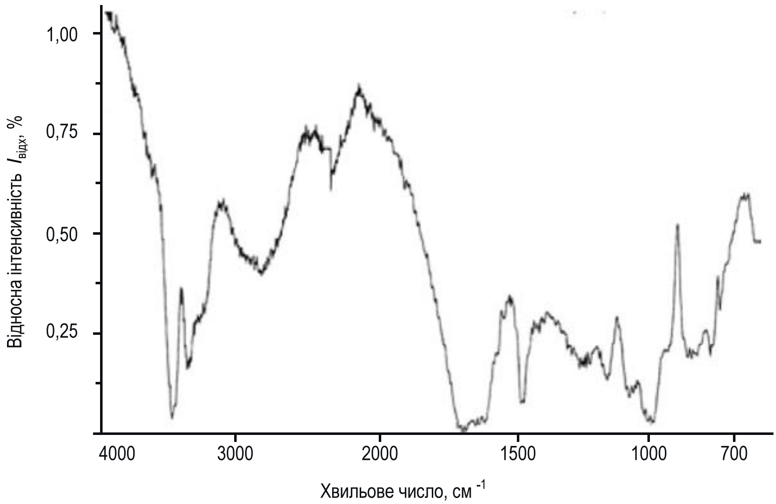


Рис. 2.13. ІЧ-спектр зразка зі співвідношенням компонентів $CO(NH_2)_2 : H_3PO_4 = 3:1$

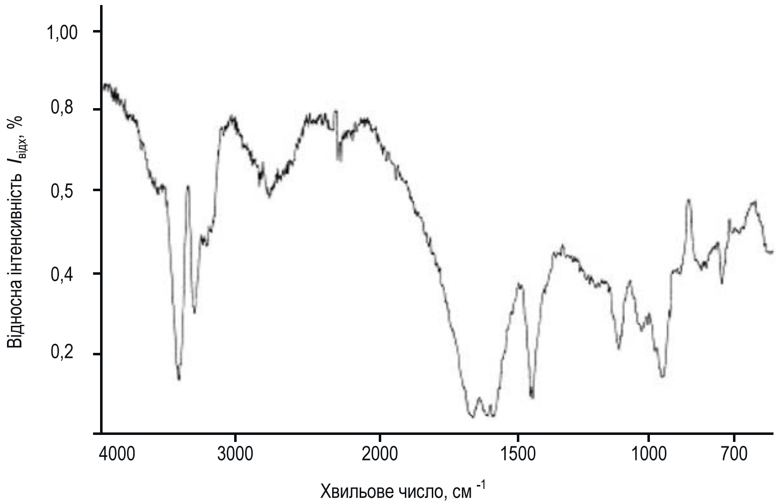


Рис. 2.14. ІЧ- спектр зразка зі співвідношенням компонентів $CO(NH_2)_2 : H_3PO_4 = 5:1$

Що стосується, суміші фосфатів і сульфатів амонію, в ІЧ-області валентних коливань спостерігаються у області 1000...1100 см$^{-1}$ і смузі деформаційних коливань середньої інтенсивності близько 500...820 см$^{-1}$, які можуть розщеплюватися на окремі компоненти [192] (рис. 2.18).

Запропонована композиція є ще не достатньо ефективною [195]. Проведеними подальшими дослідженнями щодо удосконалення композиції для модифікування

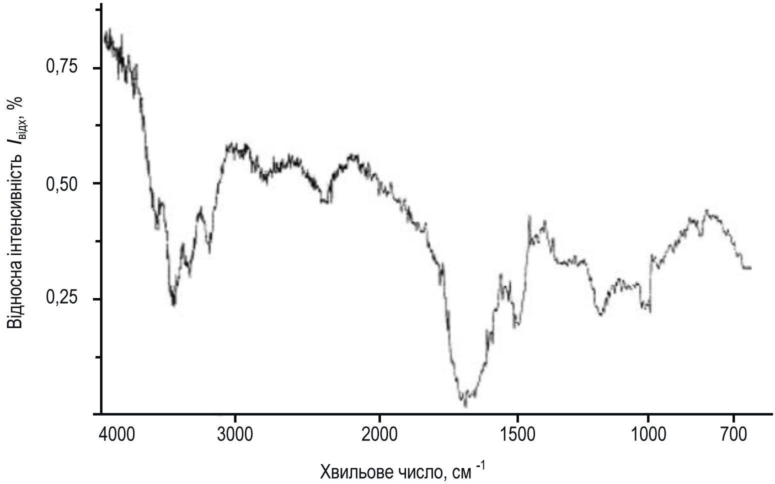


Рис. 2.15. ІЧ-спектр зразка зі співвідношенням компонентів $CO(NH_2)_2 : H_3PO_4 = 2:1$ з полігексаметиленгуанідином

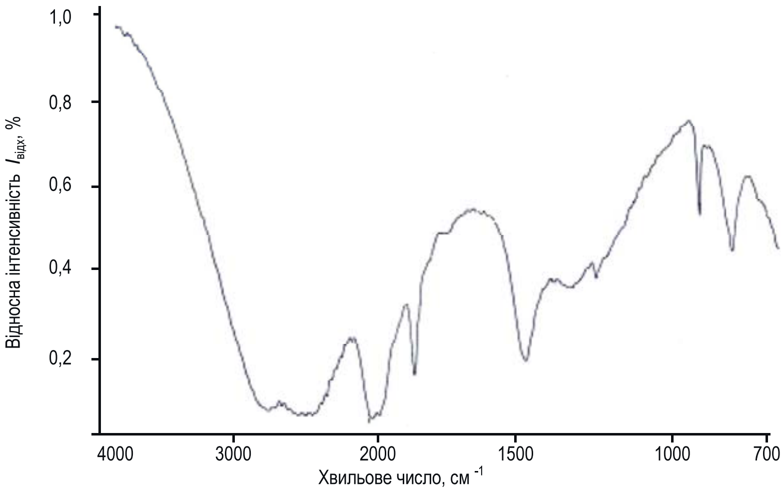


Рис. 2.16. ІЧ-спектр компонента композиції: $CO(NH_2)_2$

целюлозовмісних матеріалів, за певних умов з ортофосфорної кислоти і сечовини можна отримати водорозчинний поліфосфат амонію за схемою [196] (рис. 2.19).

Карбамід у фосфорній кислоті утворює таутометричну форму (I), яка розкладається на ізоціанову кислоту і аміак (II). Ізоціанова кислота взаємодіє з фосфорною (III) і отримана сполука вступає в реакцію полімерізації з фосфорною кислотою, яка при цьому втрачає молекулу води. За такої реакції виділяється

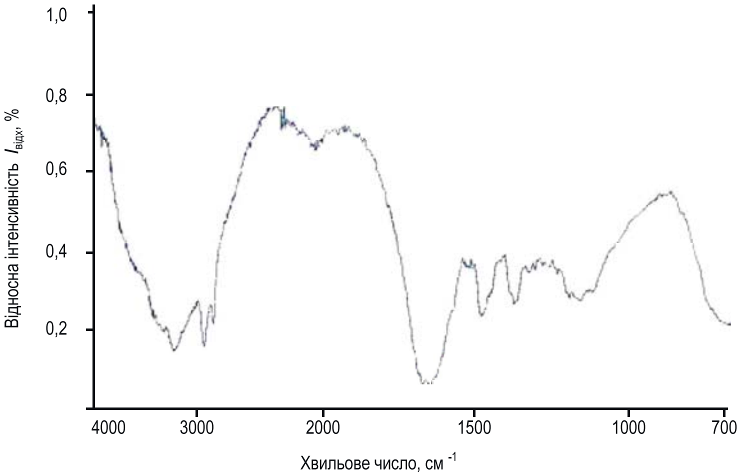


Рис. 2.17. ІЧ-спектр компонента композиції: полігексаметиленгуанідина



Рис. 2.18. ІЧ-спектр суміші, % мас.: діамонійфосфат 20, сульфат амонію 10

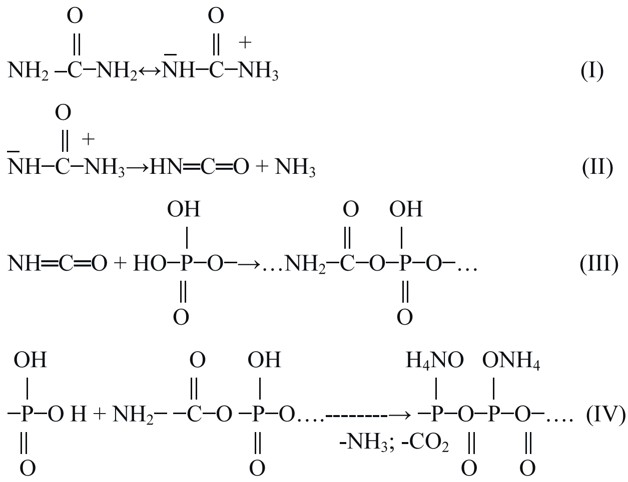


Рис. 2.19. Схема утворення водорозчинного поліфосфату амонію

діоксид вуглецю і аміак (IV). Отриманий аміак, у відповідності до рівнянь (II) і (IV), реагує з фосфорною кислотою. За температур до 140 ºС реакція йде дуже повільно, але при досягненні 145...150 ºС полімерізація фосфорної кислоти і нейтралізація аміака проходить з великою швидкістю.

За наведеною схемою проведено дослідження суміші фосфорної кислоти з сечовиною ($m(CO(NH_2)_2)$: m(H3PO4) = 5 : 1 (300 : 98 г)) до якої додавали 10 г полігексаметиленгуанідинфосфат та отримано нову комплексну сполуку поліге ксаметиленгуанідинполіфосфат амонію [183, 197]. При 20 °С 20 %-й розчин дав наступні показники: густина становила 1,20 г/см^3, значення водневого показника (pH) композиції – 3,81.

Відомо, що деревина має нейтральний рівень кислотності (pH = 5,5...6,0), а тому інтенсивність поглинання антипірену залежить від показника концентрації водневих іонів (pH) робочого розчину антипірена і найбільш раціональним є значення pH=4...5 [174], у свою чергу значення показник концентрації водневих іонів (pH) амонійних солей поліфосфорної кислоти становить pH=2...2,2 [196] і які ефективно можуть використовуватися у якості антипіренів, а тому додавання їх до водної суміші діамонійфосфату і сульфату амонію приводить до зниження показника концентрації водневих іонів та підвищує поглинання і ефективність вогнезахисту деревини. Наступне оброблення антипірованої деревини полігексаметиленгуанідин фосфатом, 1 % водний розчин якого pH=10...10,5 [177], утворює на поверхні тверду комплексну полімерну сполуку. Проведено дослідження з додаванням водорозчинного поліфосфату амонію до антипірену (табл. 2.4) та встановлено, що вогнебіозахищена деревина сумішшю ДСА-У, яка вміщує 5 % мас. поліфосфату аммонію до антипірену, потребує меншої витрати антипірену

при меншій середній втраті маси зразків після вогневих випробувань, який додатково до антипірену підвищує ефективність захисту [198].

Таблиця 2. 4

Результати визначення ефективності вогнезахисту зразків деревини

Вогнезахищений зразок деревини	**Витрата антипірену, кг/м²**	**Показник концентрації водневих іонів (pH)**	**Витрата антисептика, г/м²**	**Середня втрата маси зразка після вогневих випробувань, %**	**Група ефективності вогнезахисту деревини ГОСТ 16363**
ДСА-1	0,365	6,4	2,0	7,5	IA
ДСА-У	0,250	4,1	5,0	4,2	IБ

2.3.1. Дослідження поверхневих властивостей просочувальних сумішей. Використання чисто капілярного руху рідини в деревині без застосування зовнішнього тиску практично може бути застосовне для просочення рідинами малов'язкими, які добре змочують деревину, і підігріті, оскільки з підвищенням температури знижується їх в'язкість і підвищується швидкість проникнення в деревину.

У зв'язку з цим проведено дослідження поверхневих властивостей просочувальних складів на основі сульфатів і фосфатів амонію, а саме була виміряна залежність густини, в'язкості від температури, а також поверхневий натяг та крайовий кут змочування на деревині. У якості просочувального розчину використовували водний розчин суміші діамонійфосфату (20 %) і сульфату амонію (10 %) та з додаванням 1 % алкилбензолсульфонату (ПАР).

Визначення густини та в'язкості просочувального розчину проводили у відповідності до ТУ У 3.50-14310945.126-98 [199], отримані результати яких наведено на рис. 2.20.

Як видно з рис. 2.20 з підвищенням температури густина та в'язкість водного розчину просочувальної суміші знижуються.

Визначення поверхневого натягу просочувального розчину та з додаванням до 2 % алкилбензолсульфонату проводили за методом Дю Нуї [200]. Отримані результати приведено на рис. 2.21.

З рис. 2.21 встановлено, що додавання алкилбензолсульфонату у межах до 1 % суттєво знижує поверхневий натяг просочувальної суміші. З метою встановлення ефективності ПАВ на межі змочування «рідина-тверде тіло» визначено крайовий кут змочування просочувальної суміші на деревині [201].

Для проведення випробувань використовували зразки деревини сосни розмірами 150×60×30 мм, предметний столик, горизонтальний мікроскоп МІР-2, піпетка.

Проведення випробування: на зразок за допомогою піпетки наносилася крапля просочувального розчину. Після досягнення краплею рівноважного стану

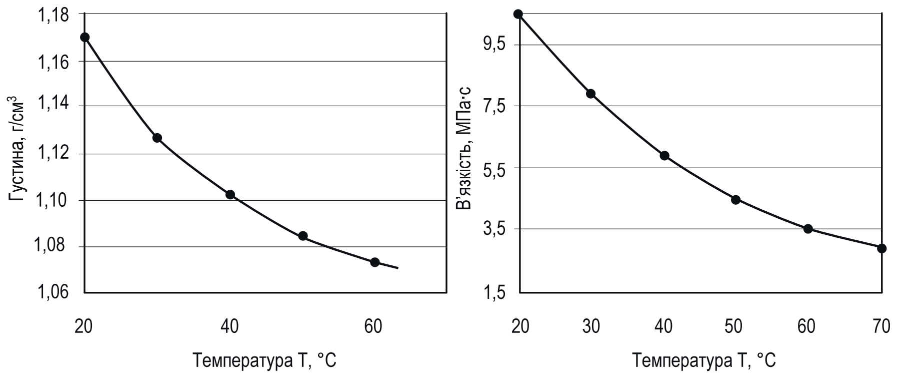


Рис. 2.20. Залежність густини (а) та в'язкості (б) водного розчину суміші діамонійфосфату (20 %) і сульфату амонію (10 %) від температури

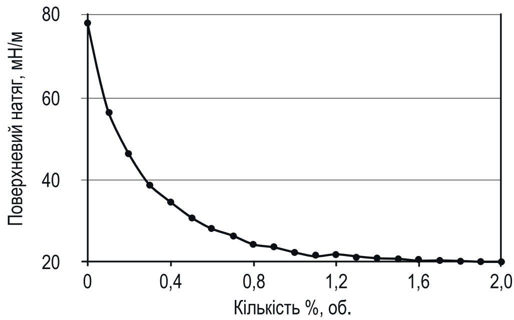


Рис. 2.21. Залежність поверхневого натягу просочувального розчину від кількості алкилбензолсульфонату

були визначені її висота і діаметр за допомогою мікрометра, що має певну ступінь збільшення.

Крайовий кут змочування θ визначався через тангенс кута θ, який розраховувався за формулою:

$$tg\,\theta = 4d{\cdot}h/(d^2-4h^2) \quad , \qquad (2.21)$$

де d, h – діаметр і висота краплі, мм.

Для отримання достовірного результату було вироблено по 8 замірів. Досліди №№ 1 – 8 для розчину без ПАВ та №№ 9 – 16 з додаванням 1 % алкилбензолсульфонату. Потім визначено середнє значення крайового кута змочування.

Після проведених нами вимірювань і розрахунків були отримані наступні результати (табл. 2.5).

Таблиця 2. 5

Значення крайового кута змочування деревини

№	d, мм	h, мм	tg θ	θ, °	№	d, мм	h, мм	tg θ	θ, °
1	0,90	0,1	0,57	38	9	0,6	0,1	0,42	23
2	0,80	0,1	0,75	37	10	0,7	0,1	0,51	30
3	0,75	0,1	0,90	42	11	0,6	0,1	0,66	33
4	0,9	0,2	0,85	40	12	0,7	0,1	0,66	33
5	0,7	0,1	0,90	42	13	0,8	0,1	0,54	28
6	0,74	0,1	0,87	41	14	0,7	0,1	0,51	27
7	0,6	0,1	0,84	40	15	0,8	0,1	0,56	29
8	0,8	0,1	0,78	38	16	0,6	0,1	0,53	28
Середнє				40					29

За результатами експерименту встановлено, що крайовий кут змочування поверхні деревини при додаванні ПАВ знижується на 44%.

Розрахунки за рівнянням (2.6) показують, що швидкість руху рідини по капілярам деревини коливається: вздовж волокон 30…150 мм, поперек волокон 0,2…3,0 мм за добу.

Таким чином, застосування у водних розчинах ПАВ та температури дозволяє підвищити змочувальну здатність та ефективність модифікування деревини сумішами діамонійфосфату (20 %) і сульфату амонію (10 %).

Поверхневе оброблення антисептиком антиперованної деревини проводиться за нормальних умов, а тому крайовий кут змочування розчином антисептика: полігексаметиленгуанідин фосфат (2 %), полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид (3 %), полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду (3 %), полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію (3 %) попередньо

Таблиця 2. 6

Залежність поверхневого натягу водних розчинів антипіренів від концентрації

Антисептик	Концентрація, %, об				
	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
	Поверхневий натяг, мН/м				
полігексаметиленгуанідин фосфат	70,6	66,3	60,8	54,2	-
полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид	69,7	62,2	54,6	48,4	38,5
полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду	71,1	68,2	63,5	56,8	49,1
полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію	70,9	67,1	62,7	55,1	50,8

антиперованої деревини поверхневий натяг при 20 ºС відповідає значенням наведених у таблиці 2.6.

Встановлено, що поверхневий натяг водних розчинів антипіренів суттєво не залежить від концентрації у таких межах.

2.3.2. Дослідження зміни структури і складу при модифікованні деревини просочувальними сумішами.

Взаємодія між частинками адсорбтиву і адсорбента може мати різний характер. Залежно від природи адсорбційних сил розрізняють два види адсорбції: фізичну та хімічну.

Хімічна адсорбція (хемосорбція) зумовлена хімічною взаємодією між поверхневими молекулами адсорбенту і адсорбтиву, яка приводить до утворення хімічних сполук з індивідуальними властивостями (адсорбат).

Фізична адсорбція відбувається на активних центрах поверхні адсорбенту (вузлах кристалічних решіток, гострих виступах), які володіють більшою надлишковою поверхневою енергією (рис. 2.22).

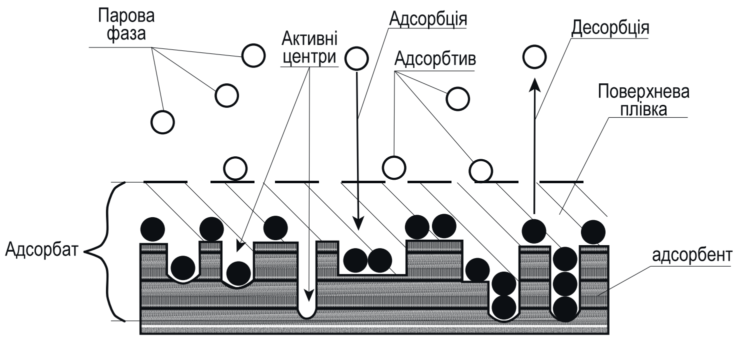


Рис. 2.22. Схема процесу адсорбції

Вільна енергія поверхні деревини може бути знижена в результаті адсорбції пластифікуючих, стабілізуючих речовин, частинки яких мають силове поле меншої інтенсивності, ніж у часток деревини [202]. Таким чином, на поверхні деревини можуть адсорбуватися пластифікуючі, стабілізуючі речовини, що знижують поверхневий натяг.

Адсорбція супроводжується зменшенням вільної енергії системи, а її величина обумовлюється розміром вільної поверхні, тиском, концентрацією, температурою, а також природою адсорбенту і адсорбтива (адсорбуючого і адсорбуємої речовини). Збільшення концентрації молекул адсорбтива в об'ємі збільшить і кількість, яка адсорбується за одиницю часу на поверхні адсорбенту. Отже, чим більше концентрація, тим більше адсорбція і навпаки. Адсорбційна рівновага наступає тоді, коли швидкість процесу адсорбції дорівнює швидкості зворотного процесу десорбції. Швидкість процесу адсорбції залежить як від концентрації вільних точок на поверхні адсорбенту, так і від концентрації молекул адсорбтива в обсязі, так як вона прямо пропорційна добутку цих концентрацій.

Для оцінки поверхневої енергії деревини та модифікаторів використовували метод Фоукса [203-205], який дозволяє врахувати дисперсійні, водневі та диполь-дипольні взаємодії на міжфазній границі "тверде тіло-рідина":

$$\cos\theta = -1 + 2\left[\left(\sigma^{d}_{тг} \cdot \sigma^{d}_{жг}\right)^{1/2} + \left(\sigma^{p}_{тг} \cdot \sigma_{жг}\right)^{1/2}\right] \cdot \sigma^{-1}_{жг}\ , \qquad (2.22)$$

де θ – крайовий кут змочування, $\sigma_{тг}$, $\sigma_{жг}$ – поверхнева енергія твердого тіла та рідини відповідно, індекс p означає складову повної поверхневої енергії, яка обумовлена водневими та диполь-дипольними взаємодіями, а індекс d – дисперсійними взаємодіями.

Дане рівняння має дві невідомі величини $\sigma^{d}_{тг}$ та $\sigma^{p}_{тг}$ і для практичного використання необхідні дані контактних кутів для двох різних рідин з відомими поверхневими натягами $\sigma^{d}_{жг}$ та $\sigma^{p}_{жг}$.

Спочатку була визначена вільна енергія поверхні (ВЕП) дерев'яних зразків без просочення і з просоченням. Виміри проводилися за методом лежачої краплі, в якості тестуючих рідин використовували воду і етиленгліколь. При виборі рідин враховувалася можливість адсорбції рідини після формування краплі: 98 % початкового об'єму краплі повинні були бути видними в ході дослідження. На кожному зразку було сформовано 10 крапель, середнє значення наведено в таблиці нижче. За даними крайових кутів була розрахована ВЕП за методом Фоукса. Результати визначення крайового кута змочування тестовими рідинами і визначення відповідних компонентів вільної енергії поверхні деревини сосни та берези наведено у таблиці 2.7.

Таблиця 2. 7

Крайовий кут змочування та складова вільної енергії поверхні деревини

Деревина	**Крайовий кут**		**Вільна енергія поверхні, мДж/м²**			**Полярність**
	вода	**етиленгликоль**	**загальна**	**полярна**	**дисперсна**	
сосна	73,2	42,4	49,6	8,2	41,4	16,5
береза	68,6	41,8	55,4	33,3	22,1	60,1

Процес просоченням деревини залежить від поверхневих властивостей, таких, як поверхневий і міжфазний натяг, вільна енергія поверхні, адгезія. Ефективність нанесення просочувальних складів, антипіренів, антисептиків і гідрофобізаторів, їх розтікання і прилипання до різних поверхонь обумовлена вільною енергією поверхні, в аспекті полярної і дисперсної частин обох компонентів (модифікатора і поверхні деревини). Однак для визначення ефективного модифікування по відношенню їх нанесення на тверду поверхню необхідно знати ВЕП і адгезійні властивості модифікатора.

Для антипірену на основі сумішей сульфатів і фосфатів амонію за допомогою контактного кута і метода Фоукса розраховані полярні і дисперсні складові при оброблені деревини (табл. 2.8).

Для визначення вільної енергії поверхні антисептиків було виміряно крайовий кут змочування тефлонової пластини та розраховані складові ВЕП (табл. 2.9).

Таблиця 2. 8

Крайовий кут змочування та складова вільної енергії антипірену

Характеристики ВЕП	Антипірен
Поверхневий натяг, мН/м	22,1
Кут змочування, °	29,0
Полярна складова, мДж/м^2	47,8
Дисперсна складова, мДж/м^2	4,6
Загальна ВЕП, мДж/м^2	52,4
Порлярність розчину, %	8,7

Таблиця 2. 9

Складові вільної енергії антисептиків

Антисептик	Крайовий кут змочування тефлона, θ, °	Вільна енергія поверхні, мДж/м^2			Полярність, %
		загальна	полярна	дисперсна	
Полігексаметиленгуанідин фосфат	67,4	34,6	3,6	31,0	10,4
Полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметил бензиламоній хлорид	66,8	33,2	3,1	30,1	9,3
Полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду	71,8	35,7	6,4	29,3	17,9
Полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію	72,2	36,2	6,3	29,9	17,4

Для того щоб оцінити, на скільки міцні зв'язки між модифікаторами і антипірованою деревиною, необхідно також визначити поверхневу і міжфазну енергію системи.

Результати визначення крайового кута змочування модифікаторами і визначення відповідних складових вільної енергії поверхні деревини сосни та берези наведено у таблиці 2.10.

Як показало дослідження, вільна енергія і полярність деревини зменшується при збільшенні вмісту активної речовини у модифікаторі.

Розглядаючи захист деревини від вологості на тривалий період, слід врахувати два параметри: крайової кут змочування по поверхні водою і міжфазний натяг між покриттям і модифікованою деревиною. Чим більше крайової кут, тим краще проявляються водовідштовхуючі властивості. Останні дослідження міжфазної взаємодії вода-дерево і дерево-покриття показали тенденцію до заміщення фаз, тобто до розриву зв'язків дерево-покриття під дією вологи, що вигідно з точки зору термодинаміки.

Полісилоксани широко застосовуються при виготовленні покриттів для різних поверхонь [206, 207], зокрема, на їх основі виробляються різні лакофарбові матеріали (фарби, просочення, шпаклівки і т.п.). Молекула полісилоксана складається з -SiO- скелета і різних органічних радикалів; деякі метильні радикали заміщені складними органічними групами, наприклад ефірами. Такі сполуки особливо

Таблиця 2. 10

Складові вільної енергії поверхні модифікованої деревини

Матеріал модифікований сульфатами і фосфатами амонію та антисептиком	**Крайовий кут змочування, θ, °**	**Вільна енергія поверхні, мДж/м²**			**Полярність, %**
		загальна	**полярна**	**дисперсна**	
сосна	29,0	32,4	7,8	24,6	24,0
береза	27,4	31,7	8,4	23,3	26,5
Полігексаметиленгуанідин фосфат					
сосна	27,8	38,09	3,94	34,15	10,1
береза	27,8	39,12	4,02	35,10	10,3
Полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид					
сосна	27,7	28,91	3,31	25,60	8,7
береза	27,6	27,18	3,22	23,96	11,8
Полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду					
сосна	26,3	26,82	2,92	23,90	10,9
береза	26,4	27,44	2,88	25,56	11,3
Полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію					
сосна	26,4	26,20	2,84	23,36	10,8
береза	26,2	28,33	2,77	23,56	11,9

цінні, завдяки високій термічній стабільності. Силоксани володіють найменшим поверхневим натягом з усіх відомих робочих рідин. У результаті обробки поверхні полісилоксановим розчином поліпшується її термічна стабільність і адгезія, водо-і брудовідштовхуючі властивості за рахунок зменшення поверхневого натягу плівок. Збільшення стабільності поверхні може бути оцінений за допомогою вимірювання крайового кута змочування і поверхневого натягу. Зменшення поверхневого натягу безпосередньо залежить від змісту діметілоксіда кремнію: чим більше груп -[SiO $(CH_3)_2$]-, тим менше поверхневий натяг силоксану.

Вплив функціональних груп на термічну стійкість було розглянуто на прикладі двох сілоксанів: $[C_2H_5SiHO]_n$ – поліетилгідридсілоксан і $[(CH_3)SiO]_n$ – полідиметилсілоксан, як 5 % робочий розчин у органічній речовині (гексан).

Були виміряні складові ВЕП і полярні компоненти для їх розчинів у гексані. Для цього покривали скляну пластину їх розчинами і вимірювали контактний кут. За даними вимірювання на основі моделі Фоукса провели розрахунки ВЕП (табл. 2.11).

Таблиця 2. 11

Основні характеристики вільної енергії гідрофобізаторів

Характеристики ВЕП	**$[C_2H_5SiHO]_n$**	**$[(CH_3)SiO]_n$**
контактний кут по воді, °	87,1	81,0
контактний кут по дійодометану, °	44,6	62,0
Полярна складова, мДж/м²	1,04	2,07
Дисперсна складова, мДж/м²	37,23	27,42
Загальна ВЕП, мДж/м²	38,27	32,39
Порлярність поверхні, %	2,72	15,34

У результаті проведених досліджень встановлено, що полярність полідиметилсілоксану вище, ніж у поліетилгідридсілоксану та у дерев'яних зразків, крім того, полярність поліетилгідридсілоксану мінімальна серед усіх зразків. У результаті зіставлення даних можна зробити висновок, що поліетилгідридсілоксан буде краще взаємодіяти з деревом, що містить більш високу концентрацію активного компонента, і навпаки, полідиметилсілоксан буде краще наноситися на дерево з мінімальною кількістю просочення, а тому згідно рівнянню Фоукса-Дюпре [208] термодинамічна робота адгезії (табл. 2.12) повинна бути вища:

$$W = 2 \cdot \left(\sigma_s^d \cdot \sigma_a^d\right)^{1/2} + 2 \cdot \left(\sigma_s^p \cdot \sigma_a^p\right)^{1/2}, \qquad (2.23)$$

де σ_s^p, σ_s^d – полярна і дисперсна складові поверхневої енергії деревини, а σ_a^p, σ_a^d – полярна і дисперсна складові поверхневої енергії покриття.

Таблиця 2. 12

Вплив модифікуючої добавки на вільну енергію поверхні модифікованої деревини

Вид деревини	Матеріал, модифікований сумішшю сульфатів і фосфатів амонію та антисептиком	Робота адгезії при використанні гідрофобізатора, мДж/м^2	
		$[C_2H_5SiHO]_n$	$[(CH_3)SiO]_n$
сосна	Полігексаметиленгуанідин фосфат	62,69	55,04
береза		59,03	51,88
сосна	Полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид	63,41	55,66
береза		61,69	54,18
сосна	Полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду	76,67	67,11
береза		74,94	65,61
сосна	Полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію	85,11	74,44
береза		85,99	75,22

Як видно з табл. 2.12 найбільшою роботою адгезії до деревини володіє поліетилгідридсілоксан, однак і полідиметилсілоксан показав значні адгезійні властивості до деревини обробленої антипіренами та антисептиками.

Таким чином, збільшення активного компонента у модифікаторі призводить до зниження ВЕП і полярності поверхні деревини. У результаті комплексного підходу до вивченню змочуваності, полярності, міжфазного натягу можна підібрати стабільні покриття для деревини.

Суттєвою особливістю поверхні поділу «модифікатор-целюлозовмісний матеріал» є те, що речовина, яка адсорбується, може зв'язуватися з поверхнею не тільки слабкими „фізичними" силами, але і за рахунок утворення хімічних зв'язків з молекулами (йонами), які розташовані на поверхні твердої фази.

Деревина та льняні і бавовняні волокна, основним компонентом яких є целюлоза, лігновуглецеводний компонент що характеризується найменш реакційною здатністю. У зв'язку з цим постає необхідність встановлення хімічної взаємодії в умовах модифікування з просочувальними засобами [209].

В якості об'єктів модифікування використовували подроблена тирса до розміру не більше 1 мм, яку модифікували сумішами діамонійфосфату (20 %) і сульфату амонію (10 %) при температурі водного розчину 60 ºС протягом 2 годин, також подрібнене льняне волокно – комплексною сполукою полігексаметиленфосфат сечовини за кімнатної температури протягом 30 хв. Для видалення надлишку модифікаторів зразки промивали дистильованою водою та висушували на повітрі до постійної маси.

Спектри досліджуваних зразків реєстрували на ІЧ-Фур'є спектрометрі Magna-750 у середній інфрачервоній області 4000...400 см$^{-1}$ із спектральним дозволом 2 см$^{-1}$. Для приготування зразків модифіковані матеріали розтирали з KBr і пресували в таблетки.

Результати дослідження зразків методом ІЧ-Фур'є спектроскопії показали взаємодію модифікаторів з целюлозою. Отримані ІЧ-спектри ідентичні, максимуми поглинання практично збігаються (рис. 2.23-2.25). Це вказує на процес модифікування, при якому надмолекулярна будова целюлози не порушується. Введення в структуру целюлози не приводить до появи в ІЧ-спектрах нових піків зважаючи на збіги характеристичних груп, що входять до складу модифікаторів і матеріалів.

На наявність хімічної взаємодії з целюлозою вказує збільшення оптичної щільності смуг поглинання: піку 1200 см$^{-1}$, відповідного валентним коливанням гликозидного зв'язку в макромолекулі целююлози; смуги поглинання 1370 см$^{-1}$, що характеризують валентні коливання ефірного зв'язку та деформаційні коливання О-Н - груп; піку 2900 см$^{-1}$, відповідального за валентні коливання зв'язків С-Н, присутніх в молекулах целюлози [210].

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів необробленої деревини і деревини модифікованої сумішами діамонійфосфату і сульфату амонію та з покриттям антисептиком (рис. 2.23-2.25) показує, що найбільші якісні відхилення зафіксовано у смуги поглинання близько 1730 см$^{-1}$, який відповідає валентним коливанням карбоксильних груп лігніна. Зменшення інтенсивності смуги у діапазоні близько 1740 см$^{-1}$ у спектрах зразків модифікованої деревини свідчить про те, що антипірени здатні до хімічної взаємодії з карбоксильними групами лігніну [211].

На наступному етапі досліджували можливість утворення на поверхні антипірованої деревини фосфорно-азотних сполук. Аналіз ІЧ-спектрів зразків деревини, модифікованих постадійно водними розчинами діамонійфосфату і сульфату амонію і гуанідінів, представляє певні труднощі із-за наявності великої кількості смуг поглинання, багато з яких накладається одна на одну, тому аналізувалась зміна інтенсивності лише одного піку частотою ~1730 см$^{-1}$, що характеризує валентні коливання карбоксильних груп лігніну. Для порівняння зміни інтенсивності смуги поглинання ~1730 см$^{-1}$ в спектрах деревини, модифікованої постадійно розчинами діамонійфосфату і сульфату амонію, полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду, полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметил- бензиламоній хлорид, полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію відносно контролю (немодифікована

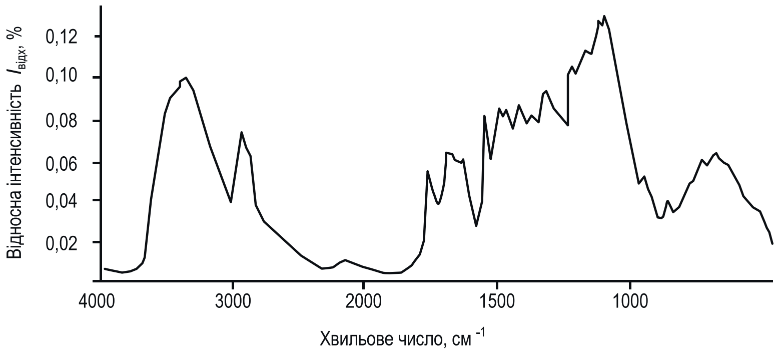


Рис. 2.23. ІЧ-спектр не модифікованої деревини

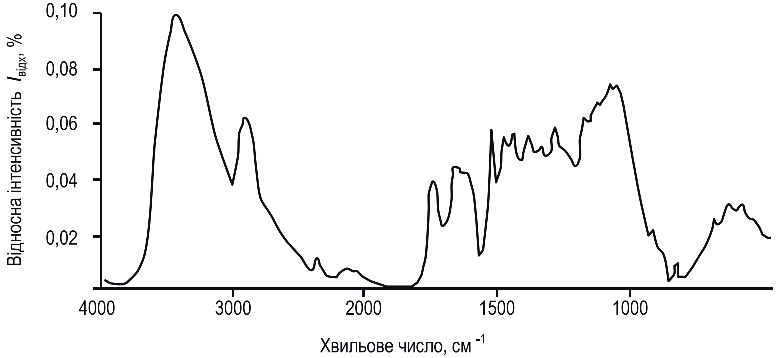


Рис. 2.24. ІЧ-спектр модифікованої деревини сумішами діамонійфосфату (20 %) і сульфату амонію (10 %)

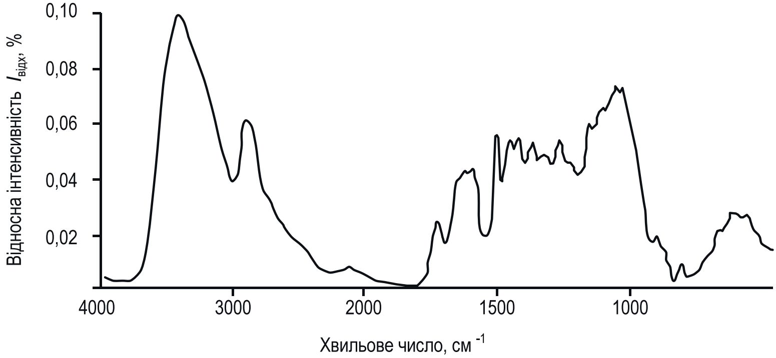


Рис. 2.25. ІЧ-спектр модифікованої деревини сумішами діамонійфосфату (20 %) і сульфату амонію (10 %) та антисептиком полігексаметиленгуанідин фосфат

деревина) використовували смугу поглинання ~1600 $см^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням ароматичного кільця лігніну [211].

На рисунках 2.26-2.28 представлені спектри деревини, що модифіковані різноманітними розчинами.

В ІЧ-спектрі зразка деревини, що модифікований розчинами діамонійфосфату і сульфату амонію, полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид (рис. 2.26), відносна інтенсивність полоси поглинання 1738 $см^{-1}$ практично не змінюється, тоді як в ІЧ-спектрі на рис. 2.27 (модифікатор – суміш діамонійфосфату і сульфату амонію, полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду) її інтенсивність спадає приблизно вдвічі, а в ІЧ-спектрі на рис. 2.28 (модифікатор – суміш діамонійфосфату і сульфату амонію, полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію) пік практично повністю зникає.

Це сповна узгоджується з тим, що полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид хімічно не взаємодіє з карбоксильними групами лігніну, для полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію така реакція характерна.

У ІЧ-спектрах зразків деревини, модифікованих постадійно, спостерігається наступна закономірність: інтенсивність, досліджуваної смуги вище в зразках, які спочатку просочували розчинами діамонійфосфату і сульфату амонію, а потім обробляли розчинами антисептиків: полігексаметиленгуанідин фосфату та полігексаметиленгуанідин гідрохлориду + алкілдиметилбензиламоній хлориду, при чому інтенсивність смуги менше в тих зразках, де як модифікатор використовували полігексаметиленгуанідин фосфат. Слід відзначити, що відносна інтенсивність смуги поглинання ~1730^{-1} в спектрах зразків деревини, модифікованих складом з наявністю полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію (див. рис. 2.28), вище, ніж в спектрах зразків, модифікованих водним розчином полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду. Можна припустити, що поліфосфат амонію активніші в реакціях етирифікації, чим отримані карбамідні сполуки (табл. 2.13).

Таблиця 2.13

Значення відносного відхилення інтенсивності полоси 1730 $см^{-1}$ деревини

Зразок	**Відносна інтенсивність D_{1600}/D_{1730}**
Деревина	1,05
Деревина модифікована:	
антипіренами – фосфатом і сульфатом амонію	1,17
антипіреном та антисептиком - полігексаме тиленгуанідин фосфат	1,88
антипіреном та антисептиком - полігексаме тиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид	2,08
антипіреном та антисептиком - полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду	3,17
антипіреном та антисептиком - полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію	4,01

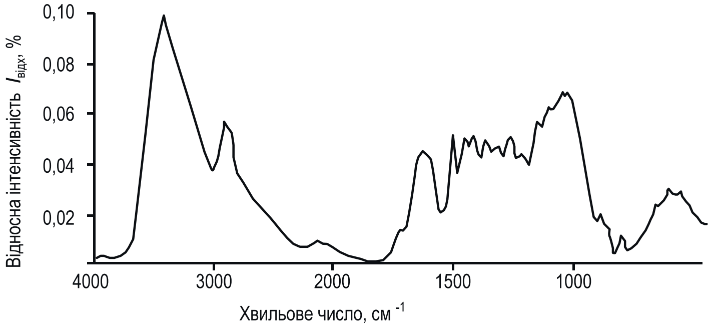


Рис. 2.26. ІЧ-спектр модифікованої деревини сумішами діамонійфосфату (20 %) і сульфату амонію (10 %) та антисептиком полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид



Рис. 2.27. ІЧ-спектр модифікованої деревини сумішами діамонійфосфату (20 %) і сульфату амонію (10 %) та антисептиком полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду



Рис. 2.28. ІЧ-спектр модифікованої деревини сумішами діамонійфосфату (20 %) і сульфату амонію (10 %) та антисептиком полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію

Таким чином, на підставі експериментальних даних, отриманих методом ІЧ-спектроскопії можна зробити наступні висновки: при модифікуванні деревини складами на основі діамонійфосфату і сульфату амонію і антисептиків на поверхні підкладки утворюються гидролітичні стійкі ефіри, що містять атоми фосфору, сірки і азоту. При цьому не відбувається помітного руйнування внутрішньомолекулярних зв'язків, збільшується впорядкованість підкладки. Взаємодія модифікаторів здійснюється з гідроксильними групами целюлози, розташованими біля шостого атома вуглецю глюкопіранозного кільця, і з карбоксильними групами лігніну. При модифікуванні поверхні льняного волокна фосфорно азотними сполуками проходить їх взаємодія з целюлозою.

На рис. 2.29-2.31 зображено поверхневий шар модифікованої деревини сумішами сульфату та фосфату амонію і антисептиком.

Як видно з рис. 2.29 плівка полімерного антисептика рівномірно покриває деревину, закупорюючи пори та трахеї. У свою чергу компоненти антипірену (рис.

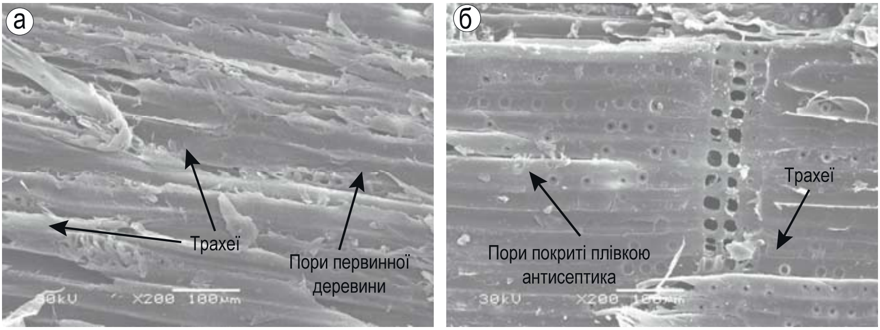


Рис. 2.29. Поверхня необробленої деревини (а), поверхня деревини оброблена полігексаметиленгуанідін фосфатом (б)

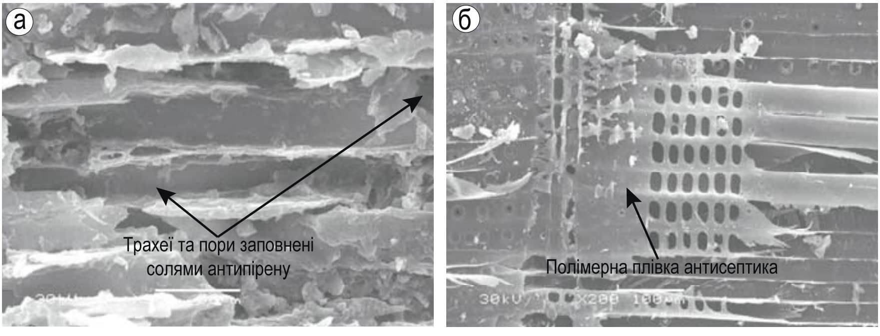


Рис. 2.30. Поверхня деревини оброблена сумішами сульфату та фосфату амонію (а), і додатково антисептиком – полігексаметиленгуанідінфосфат (б)

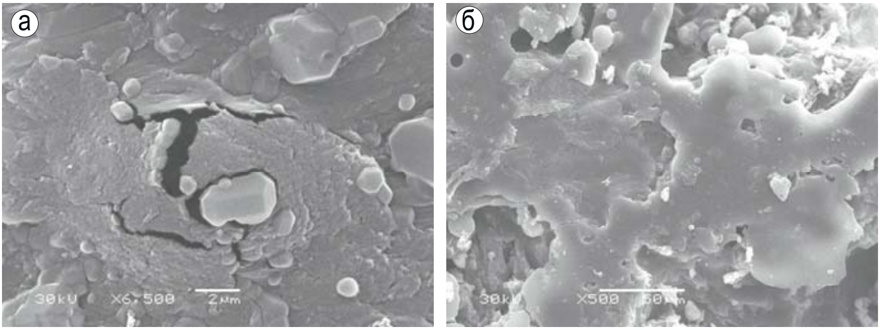


Рис. 2.31. Кристалізація сольового антипірену у трахеї деревини (а), полімерна плівка антисептика на поверхні деревини, обробленої антипіреном (б)

2.30) заповнюють пори і трахеї та кристалізуються у них. Покриття деревини, яку оброблено антипіренами, полімерним антисептиком – поверхнево закупорює пори та трахеї (рис. 2.31).

Схеми послідовного модифікування антипіреном та антисептиком целюлози та лігніну наведено на рис. 2.32.

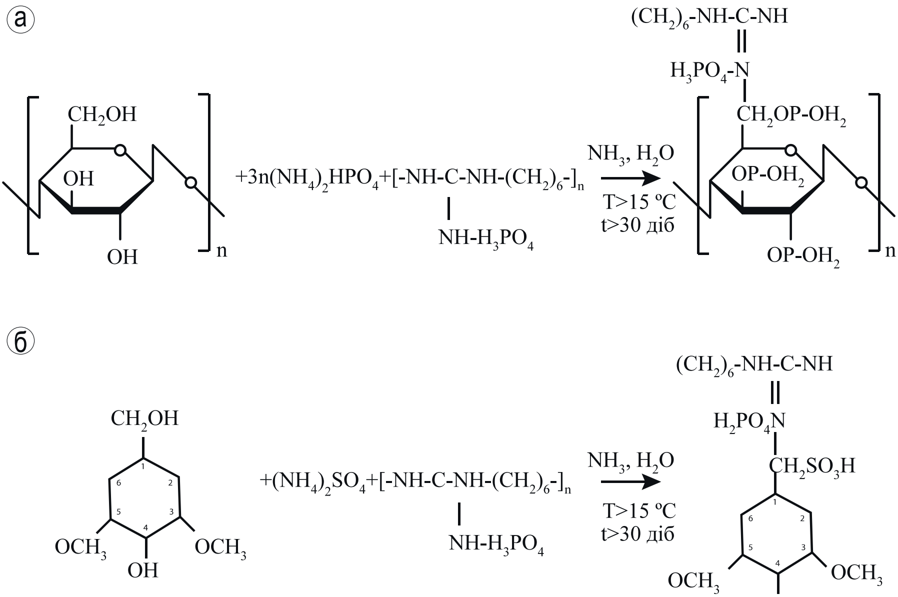


Рис. 2.32. Схема послідовного модифікування компонентів деревини: а – целюлози, б – лігніну

Як видно з рисунка при послідовному модифікуванні деревини антипірен та антисептик вступають у реакцію взаємодії з гідроксильними групами целюлози та лігніну за умови додатної температури та часу понад 30 діб.

Таким чином, враховуючи капілярно пористу структуру целюлозовмісних матеріалів, основу яких складають трахеїди з діаметром порожнин $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ м та пори з отворами, діаметр яких становить $(2...6) \cdot 10^{-7}$ м, встановлені умови їх модифікування – поєднання двох фізичних процесів, як капілярне просочення та дифузійне просякнення модифікаторами.

Обрані хімічні сполуки, які при поверхневому оброблені фосфор та сульфат амонійними складами, гуанідіновими і кремнійорганічними речовинами підвищують термічний опір на 20 % та модифікують целюлозовмісні матеріали з утворенням поверхневих композитів, запобігаючи їх деструктивності.

Проаналізовано взаємопоєднання модифікаторів з несучою матрицею матеріалу за параметрами структури і функціональності та встановлено, що послідовне модифікування деревини антипірено-антисептичним комплексом знижує вільну поверхневу енергію в 1,4, а полярність у 2 рази, яке пов’язано з утворенням хімічних зв’язків азотно-фосфорних сполук модифікаторів з спиртовими групами целюлози та лігніну. Поверхневе покриття отриманих композитів силоксанами призводить до вирівнювання полярностей гідрофобних сполучних і гідрофільного компонента деревини, що сприяє посиленню молекулярної взаємодії між контактуючими фазами. Методами ІЧ-спектроскопії встановлено, що фосфор- та сульфат амонійні склади і гуанідінові сполуки при поверхневому оброблені целюлозовмісних матеріалів взаємодіють з спиртовими групами целюлози та карбоксильними групами лігніну.

РОЗДІЛ 3 ТЕПЛОМАСОПЕРЕНЕСЕННЯ ВОГНЕЗАХИЩЕНОЇ ДЕРЕВИНИ ПРИ ДІЇ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР ТА ПІД ЧАС ЕКСПЛУАТАЦІЇ

У відповідності з розробленою науковою гіпотезою, зниження швидкості прогресуючого руйнування будівельних виробів можна досягти упередженою зміною деструктивності матеріалів шляхом гальмування процесів розкладу, активного горіння, зменшення швидкості вигоряння та біоруйнування при оброблені матеріалів спеціальними модифікаторами. Розроблення ефективних заходів проти руйнування будівельних конструкцій в значній мірі залежить від впливу факторів навколишнього середовища (високих температур, вологості) на вироби з деревини, яке уможливлює комплексне вирішення проблеми шляхом розроблення фізичних моделей та застосування методів математичного моделювання [212-217].

3.1 Моделювання швидкості вигоряння вогнезахищеної деревини

Загоряння деревини у більшості випадків супроводжується появою полум’я, в якому відбувається екзотермічна реакція взаємодії газоподібних продуктів піролізу матеріалу з киснем. Аналіз результатів досліджень кінетики процесу термічного розкладу деревини [218, 219], показує, що максимальна швидкість втрати маси у оброблених зразків здвигнута в низькотемпературну область, енергія активації збільшується, що характеризує зниження активності окислювальних процесів, а дослідженнями проведеними [220, 221] показано, що із модифікуванням збільшується захисний шар коксу на поверхні деревини, що впливає на вигоряння матеріалу та зниження ефективного перерізу будівельної конструкції.

Швидкість тепловиділення під час горіння матеріалів впливає на показники пожежної небезпеки. Поширення полум’я під час горіння природних та синтетичних матеріалів є чинником, що визначає інтенсивність і динаміку розвитку пожежі та залежить від ефективності захисту та швидкості вигоряння зразків у процесі полуменевого горіння. На даний час у країнах Європейського співтовариства вводиться нова система сертифікації і класифікації будівельних матеріалів за степенем пожежної небезпеки, в якій одним з основних є показник пожежної небезпеки, виражений у формі похідної швидкості тепловиділення під час горіння матеріалу [222, 223].

Для визначення характеристик тепловиділення матеріалів під час їхнього горіння використовується рівняння, що пов'язує швидкість тепловиділення під час горіння матеріалу з швидкістю вигоряння і нижчою теплотою згоряння [220]:

$$Q = \eta m Q_н S, \quad (3.1)$$

де η – коефіцієнт повноти згоряння летких продуктів розкладу речовини у полум'ї (приймається 0,85);

m – масова швидкість вигоряння матеріалу, кг/(м²·с);

$Q_н$ – нижча теплота згоряння матеріалу, кДж/кг;

S – площа поверхні зразка, що перебуває під дією теплового впливу, м².

Необхідно відзначити, що величина зміни швидкості вигоряння Δm, яку віднесено до проміжку часу $\Delta\tau$, протягом якого пройшли ці зміни, визначає масу матеріалу, що вигоріла з одиниці об'єму зразка. Під час побудови математичної моделі швидкості вигоряння матеріалу приймаємо, що зміна в часі питомої маси зразка пропорційна різниці між початковою і поточною питомою масою та інтенсивністю горіння, описується диференційним рівнянням виду [224]:

$$\frac{dm}{d\tau} = \alpha (m_0 - m) + \omega , \quad (3.2)$$

де τ –час з моменту запалення, с;

α – коефіцієнт пропорційності, що залежить від виду горючого матеріалу і вмісту в ньому захисних речовин, приймається за константу, $с^{-1}$;

m_0 – початкова швидкість вигоряння матеріалу, кг/(м²·с);

$\omega = \omega(\tau)$ – функція джерела запалювання, що характеризує інтенсивність зміни питомої маси зразка у полум'ї, кг/(м²·с²).

Функція ω, яка входить в рівняння (3.2), дозволяє врахувати вплив на тепловиділення різних факторів, наприклад, модифікування, яке після теплової дії утворює на поверхні зразків коксовий шар, що перешкоджає нагріванню зразка зовні та поглинає частину внутрішньої теплоти.

Як початкову умову для рівняння (3.2) використовуємо залежність:

$$m(0) = m_0, \quad (3.3)$$

при чому в загальному випадку $m_0 \neq 0$.

Таким чином, у математичній інтерпретації, задача зводиться до розв'язання диференціального рівняння (3.2) з початковою умовою (3.3).

Рівняння (3.2) є лінійним диференційним рівнянням типу [225]

$$\frac{dm}{d\tau} + \alpha m = \beta(\tau), \quad (3.4)$$

де $\beta(\tau)=\alpha m_0+\omega(\tau)$, кг/(м²·с²);

Загальний інтеграл рівняння (3.2) приводиться до наступного вигляду:

$$m = e^{-\alpha\tau}\left[\int \beta(\tau)\, e^{\alpha\tau}\, d\tau + C\right], \tag{3.5}$$

де C – константа інтегрування, що знаходиться з початкової умови.

Якщо зробити припущення, що в силу факторів, які перешкоджають прискоренню реакцій горіння (наявність захисту) функція $\omega(\tau)$ є експоненціальна:

$$\omega(\tau) = \omega_0 e^{-\gamma\tau}, \tag{3.6}$$

де ω_0 – інтенсивність згоряння матеріалу в початковий момент часу, кг/(м^2·с^2);
γ – показник інтенсивності сповільнення реакцій горіння за рахунок дії захисних речовин, с$^{-1}$.

Після підстановки (3.6) в (3.5) та інтегрування отримуємо наступний вираз для розрахунку швидкості вигоряння:

$$\mathrm{m} = \mathrm{e}^{-\alpha\tau}\left(\mathrm{m}_0 \mathrm{e}^{\alpha\tau} + \frac{\omega_0}{\alpha-\gamma}\mathrm{e}^{(\alpha-\gamma)\tau} + \mathrm{C}\right), \tag{3.7}$$

де C – константа інтегрування, тоді, с урахуванням (3.3)

$$\mathrm{C} = -\frac{\omega_0}{\alpha-\gamma}. \tag{3.8}$$

В результаті рівняння для розрахунку швидкості вигоряння захищених целюлозовмісних матеріалів остаточно набуває вигляду:

$$\mathrm{m} = \mathrm{m}_0 + \frac{\omega_0}{\alpha-\gamma}\cdot(\mathrm{e}^{-\gamma\tau} - \mathrm{e}^{-\alpha\tau}). \tag{3.9}$$

На рис. 3.1 приведено один із варіантів розрахунку швидкості вигоряння за (3.9).

Проаналізуємо функціональну залежність швидкості вигоряння від часу.

Для визначення моменту часу τ, за якого швидкість втрати маси зразка деревини максимальна ($\gamma \to 0$, $\alpha \to 1$) або мінімальна ($\gamma \to 1$, $\alpha \to 0$) прирівняємо до нуля похідну функції масової швидкості вигоряння (3.9) за часом:

$$\frac{\mathrm{dm}}{\mathrm{d}\tau} = -\frac{\omega_0}{\alpha-\gamma}\cdot(\gamma\cdot\mathrm{e}^{-\gamma\hat{\tau}} - \alpha\cdot\mathrm{e}^{-\alpha\hat{\tau}}) = 0, \tag{3.10}$$

звідки

$$\hat{\tau} = \frac{1}{\alpha-\gamma}\ln\frac{\alpha}{\gamma}. \tag{3.11}$$

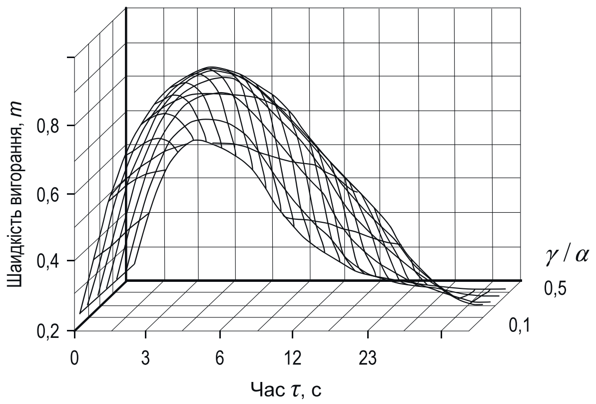


Рис. 3.1. Динаміка швидкості вигоряння при m_0=0,2 кг/(м²·с) та α= 0,51 с⁻¹

Після підставлення (3.11) у (3.9) знаходимо величину максимальної масової швидкості вигоряння зразка:

$$\widehat{m} = m_0 + \frac{\omega_0}{\alpha - \gamma}\left(\frac{\alpha}{\gamma}\right)^{-\frac{\alpha}{\alpha-\gamma}}\left(\frac{\alpha}{\gamma} - 1\right). \qquad (3.12)$$

Швидкість вигоряння в початковий момент не може бути менше, ніж в подальший період, тому із (3.9) випливає, що $\alpha \geq \gamma$. З метою розгляду широкого діапазону визначення параметрів швидкості вигоряння, введемо безрозмірні перемінні:

$$\overline{\tau} = \tau / \widehat{\tau} = (\alpha - \gamma)\cdot \ln\frac{\gamma}{\alpha}\ , \quad \overline{m} = \frac{m - m_0}{\widehat{m} - m_0}, \qquad (3.13)$$

тоді (3.9) набирає наступного вигляду

$$\overline{m} = \overline{\gamma}^{-\frac{\overline{\gamma}}{1-\overline{\gamma}}\cdot(1-\overline{\tau})} \cdot \frac{1-\overline{\gamma}^{\overline{\tau}}}{1-\overline{\gamma}}, \qquad (3.14)$$

де $\overline{\gamma} = \gamma / \alpha$.

В момент досягнення максимуму швидкості вигоряння нові змінні приймають наступні значення $\overline{\tau} = 1; \quad \overline{m} = 1$.

На рис. 3.2 представлено динаміку швидкості вигоряння в залежності від параметра $\overline{\gamma}$, який характеризує співвідношення між інтенсивністю розвитку пожежі та інтенсивністю пригнічення горіння за рахунок впливу захисних речовин.

На рисунку 3.3 наведена залежність швидкості вигоряння матеріалу від параметра $\overline{\gamma}$, що характеризує співвідношення між інтенсивністю розвитку пожежі й інтенсивністю пригнічення горіння захисними речовинами.

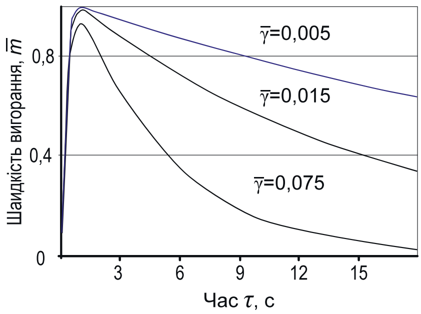


Рис. 3.2. Динаміка швидкості вигоряння матеріалу в залежності від наявності захисту

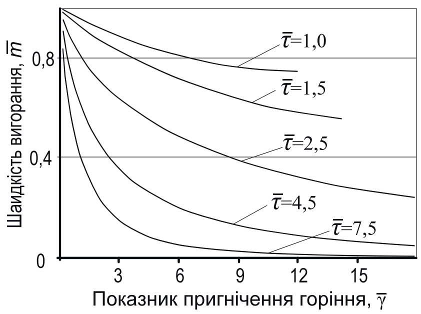


Рис. 3.3. Залежність масової швидкості вигоряння матеріалів $\overline{m}$ від параметра захисту $\overline{\gamma}$

Як видно з рисунка 3.3, із збільшенням γ (підвищенням ефекту захисту) тривалість горіння скорочується. Наведені результати підтверджуються аналогічними дослідженнями інших авторів [137, 220].

Розглянемо граничні випадки. Якщо зразок не оброблений захисними речовинами, то математично це означає, що $\alpha >> \gamma$ або $\gamma \to 0$.

Тоді рівняння (3.9) набуває наступного вигляду:

$$m_{\gamma\to 0} = m_0 + \frac{\omega_0}{\alpha}(1 - e^{-\alpha\cdot\tau}). \quad (3.15)$$

Це означає, що відразу після запалювання зразка починається стадія вільного розвитку пожежі й максимальна швидкість вигоряння становить:

$$\widehat{m}_{\gamma\to 0} = m_0 + \omega_0 / \alpha\,. \quad (3.16)$$

досягається, через нескінченно великий проміжок часу, але за допустимої похибки розрахунку ε це проходить в момент часу

$$\hat{\tau}_{\gamma\to 0} = \frac{1}{\alpha}\ln\varepsilon, \tag{3.17}$$

і потім починається період стаціонарного розвитку пожежі до повного згоряння зразка. В безрозмірних змінних (3.15) запишеться у вигляді

$$\overline{\mathrm{m}}_{\gamma\to 0} = 1 - \mathrm{e}^{-\bar{\tau}}, \tag{3.18}$$

де в нашому випадку $\bar{\tau} = \alpha\cdot\tau$ – безрозмірний час.

У випадку ідеального модифікування $\alpha << \gamma$ чи при $\alpha \to 0$ з рівняння (3.9) отримуємо:

$$\mathrm{m}_{\alpha\to 0} = \mathrm{m}_0 - \frac{\omega_0}{\gamma}(\mathrm{e}^{-\gamma\cdot\tau} - 1), \tag{3.19}$$

звідки випливає, що з моменту початку впливу на зразок теплового джерела починається стадія припинення горіння. Максимальна швидкість вигоряння буде $\hat{m} = m_0$, а мінімальна $\hat{m}$ – початкова, яка знижена до рівня

$$\breve{\mathrm{m}}_{\alpha\to 0} = \mathrm{m}_0 - \frac{\omega_0}{\gamma}. \tag{3.20}$$

Після підстановки в (3.20) безрозмірних перемінних

$$\overline{m}_{\alpha\to 0} = \frac{m_{\alpha\to 0} - \breve{m}_{\alpha\to 0}}{m_0 - \breve{m}_{\alpha\to 0}} \quad \text{і} \quad \bar{\tau} = \gamma\cdot\tau \tag{3.21}$$

На відміну від (3.18) маємо

$$\overline{m}_{\alpha\to 0} = e^{-\bar{\tau}}. \tag{3.22}$$

Нарешті, якщо інтенсивність розвитку полуменевого горіння і швидкість його пригнічення приблизно однакові $\alpha \approx \gamma$, то можна припустити, що з часом τ за наявності дії захисту інтенсивність згоряння матеріалу буде спадати у відповідності з (3.6):

$$m_{\alpha\to\gamma} = m_0 + \omega_0\cdot\tau\cdot e^{-\gamma\cdot\tau}. \tag{3.23}$$

У даному випадку мінімальною швидкістю вигоряння залишається:

$$\breve{m}_{\alpha\to\gamma} = m_0, \tag{3.24}$$

а максимальна досягає протягом часу

$$\hat{\tau}_{\alpha\to\gamma} = 1/\gamma \tag{3.25}$$

і складає:

$$\widehat{m} = m_0 + \frac{\omega_0}{\gamma \cdot e}. \qquad (3.26)$$

В безрозмірних змінних

$$\overline{m}_{\alpha \to \gamma} = \frac{m_{\alpha \to \gamma} - m_0}{\widehat{m} - m_0} = \gamma \cdot \tau \cdot e^{1-\gamma \cdot \tau}. \qquad (3.27)$$

Таким чином, за ефективного захисту, що відповідає інтенсивності розвитку пожежі, полум'яне горіння спочатку підвищується, а потім, з часом (3.25) проявляється вплив модифікування і полум'я пригнічується.

Перевірка адекватності розробленої моделі.

Для визначення значень цих параметрів проведено експериментальні дослідження, де в якості об'єкту досліджень використовували деревину (ГОСТ 2140 [139]) та деревину просочену сумішшю фосфату і сульфату амонію та антисептиком полігексаматиленгуанідин [49].

Для проведення дослідження використовували установку з визначення групи горючості матеріалів згідно з ГОСТ 12.1.044 [140], яка додатково була оснащена пристроєм для реєстрації зміни маси зразка в ході випробувань (рис. 3.4). Спочатку були проведені випробування необроблених зразків деревини. Після температурного впливу на необроблені зразки, відбувалось займання матеріалів, які досліджувались. Потім були проведені випробування зразків деревини, які були оброблено антипіренами та антисептиком.

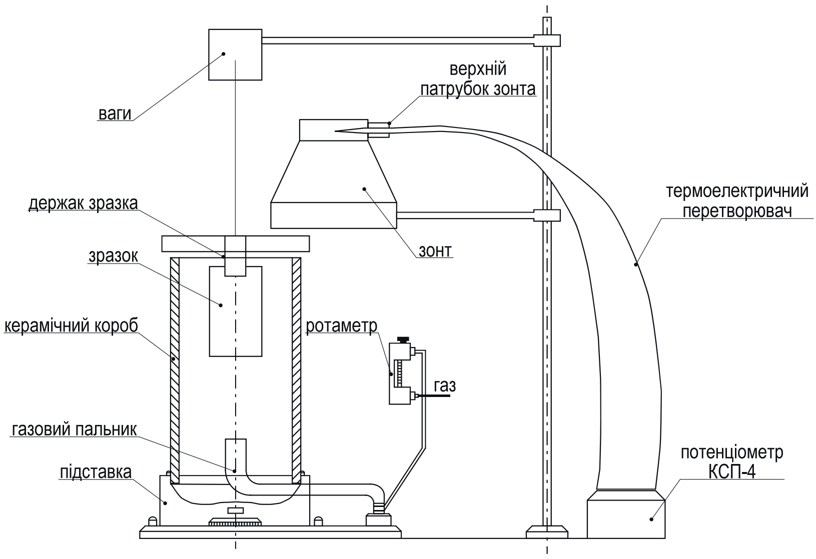


Рис. 3.4. Установка для визначення швидкості вигорання деревини

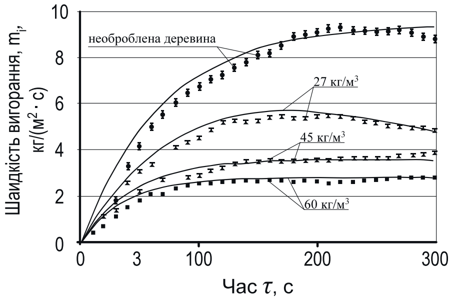


Рис. 3.5. Залежність швидкості вигоряння зразка деревини mi (10^{-3} кг/(м^2·с)) в часі τ (с) від кількості захисної суміші

На рисунку 3.5 представлено динаміку швидкості вигоряння зразків, яку визначали експериментально.

Отримані залежності показують, що швидкість вигоряння необробленого зразка деревини ($\gamma = 0$) значно підвищується в початковий період впливу теплового потоку, а потім, в зв'язку з обвугленням поверхні, уповільнюється. Наявність захисних речовин знижує швидкість вигоряння матеріалу [226, 227].

Експериментальні дані оброблювали методом найменших квадратів. Мінімізірувалась дисперсія

$$D = [m(\tau_{\mathrm{i}}) - m_{\mathrm{i}}]^2, \tag{3.28}$$

де τ_i – час проведення замірів, с;

$m(\tau_{\mathrm{i}})$ – теоретичні значення швидкості вигоряння, які розраховані за формулою (3.9), (3.15), (3.19), (3.23);

$\mathrm{m_i}$ – експериментальні значення швидкості вигоряння.

Після мінімізації D розраховували середнє квадратичне відхилення σ по формулі

$$\sigma = \sqrt{D/(n - n_0)}, \tag{3.29}$$

де n – число вимірів;

n_0 – число невідомих параметрів.

Для всіх експериментів приймалося $m_0 = 0$, так як попереднє займання зразків не проводилося і значення $n_0 = 0$.

Результати оброблення експериментальних даних по горінню зразків деревини наведено в табл. 3.1.

Характерною особливістю для всіх зразків в початковій стадії є процес нагріву зразка, а потім для необроблених характерним є процес займання та горіння зразка тобто відношення параметрів $\alpha > \gamma$.

Таблиця 3.1

Результати оброблення експериментальних даних по горінню зразків деревини

Зразок деревини сосни	Значення параметра			
	ω_0, г/(м^2·с^2)	$\alpha \cdot 10^3$, с$^{-1}$	$\gamma \cdot 10^3$, с$^{-1}$	σ, г/(м^2·с)
необроблений	0,13	15,20	0,03	4,81
модифікований сумішшю ДСА-2, з витратою 27 кг/м^3	0,09	5,68	5,68	3,54
модифікований сумішшю ДСА-2, з витратою 45 кг/м^3	0,08	0,14	22,0	3,35
модифікований сумішшю ДСА-2, з витратою 60 кг/м^3	0,07	0, 01	27,8	2,77

Для необроблених зразків показник розвитку горіння (α) становить 0,0152 с$^{-1}$, а припинення (γ) ≈ 0, за таких значень досягається максимальна швидкість вигоряння, яка становить близько 8,1 г/(м^2·с). Для оброблених зразків деревини, з витрачанням просочувальної суміші ДСА-2 (27 кг/м^3), всі параметри, які впливають на швидкість вигоряння мають менші значення, але показники швидкості розвитку та пригнічення горіння α і γ зрівнюються. Показники швидкості розвитку і припинення горіння для модифікованої деревини, з витрачанням просочувальної суміші ДСА-2 (60 кг/м^3), суттєво відрізняються від попередніх, а саме, найбільший показник припинення швидкості горіння γ = 0,0278 с$^{-1}$ за показника розвитку горіння $\alpha \approx 0$, с$^{-1}$. За такої кількості захисного засобу досягається мінімальна швидкість вигоряння 2,8 г/ (м^2·с).

Отримані результати дозволяють зробити висновок про те, що фактично, при горінні зразків в умовах проведених випробувань, динаміка швидкості вигоряння



Фото. 1. Зразки деревини після випробувань

відповідають одному із трьох умов, які розглянуто вище, а саме швидкість вигоряння зразків може бути визначена по залежності (3.9), (3.15), (3.19), (3.23) для відповідних значень параметрів розвитку і пригнічення горіння. Розраховані значення масової швидкості вигоряння в безрозмірних змінних (3.18), (3.22), (3.27) відповідно становлять: $\overline{m}_{\gamma\to 0}$ = 0,989, $\overline{m}_{\alpha\to 0}$ = 0,00024, $\overline{m}_{\alpha\to\gamma}$ = 0,843, що наглядно підтверджує достовірність розробленій моделі.

Таким чином, у результаті проведених досліджень отримано аналітичне рівняння (3.9), яке дає можливість провести розрахунок швидкості вигоряння матеріалів за наявності захисних речовин, що дозволяє зробити прогноз впливу просочувальних композицій на швидкість горіння зразків целюлозовмісних матеріалів, а також отримано залежність екстремального моменту часу τ, в якій масова швидкість вигоряння зразка захищеної деревини максимальна або мінімальна, що дозволяє зробити прогноз впливу просочувальних композицій на швидкість горіння зразків целюлозовмісних матеріалів.

Розрахована за отриманими залежностями швидкість тепловиділення необробленої деревини становить 35,4 кВт, а обробленої – 1,27 кВт.

3.2 Моделювання процесу вимивання модифікаторів під час експлуатації деревини

Дані про технологічні й експлуатаційні властивості, безпеку для людини, експлуатаційні показники модифікованої деревини є важливими у практичному застосуванні. З огляду на це, протягом останніх років до використання запропоновані нові композиції [228–231].

Під час експлуатації захищеної антипіреном та антисептиком деревини через певний проміжок часу вони мігрують разом з вологою до поверхні, утворюючи аерогель та аерозоль під впливом навколишньої атмосфери. Це і є головною причиною вимивання антипіренів та антисептиків і послаблення відповідних властивостей.

Одним з показників ефективності будівельної конструкції є її експлуатаційна надійність. На теперішній час все більш широко застосовуються такі технології поверхневої обробки, за яких просочення деревини проводиться пошаровим нанесенням розчину на поверхню, що забезпечує необхідну групу ефективності згідно з [96]. Вибір способу захисту деревини і модифікатора проводять з урахуванням конструктивних, технологічних та техніко-економічних вимог, що пред’являються відповідно до умов експлуатації.

Після надавання деревині захисних властивостей суттєвим чинником є здатність просочувальних засобів утримуватися в її структурі протягом тривалого проміжку часу за умов коливання як температури, так і вологості в широких межах, у зв’язку з чим актуальним є питання визначення терміну зберігання ефективності модифікування деревини та застосування нових підходів (рис. 3.6).

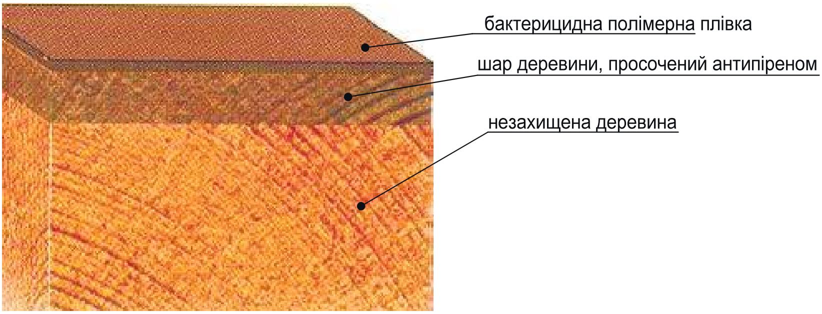


Рис. 3.6. Схематичне зображення вогнебіозахисту деревини просочувальною композицією

Для побудови математичної моделі процесу вимивання з захищеної деревини із полімерною оболонкою антисептика введемо просторову координату x, що співпадає з вектором внутрішньої нормалі до поверхні зразка (рисунок 3.7). Вважаємо, що матеріали полімерної плівки і зразка однорідні, а капілярно-пористий матеріал зразка просочений сольовим розчином антипірену рівномірно. За таких припущень задача стає симетричною відносно геометричної осі зразка.

Механізм вимивання антипірену з деревини у період експлуатації є таким: молекули води з повітря адсорбуються капілярно-пористою структурою деревини з утворенням розчину сольового антипірену. При зволоженні деревини кристали

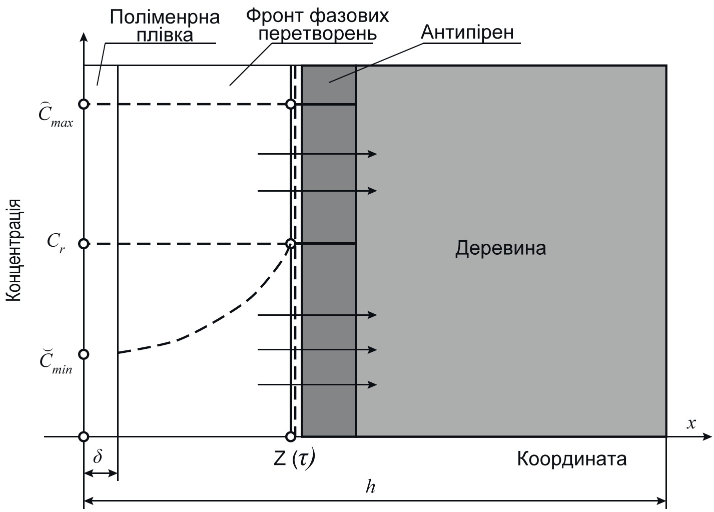


Рис. 3.7. Розрахунково-аналітична схема процесу вимивання антипірену з деревини

захисних речовин розчиняються і поступово переміщуються на поверхню деревини, де їхня концентрація з часом зменшується. Наявність полімерної плівки антисептика на поверхні зразка уповільнює процес вимивання, залежно від властивостей покриття. Подібний процес наведено в [232].

Розглянемо чотири області:

1 – зовнішнє середовище, $x < 0$;

2 – полімерна плівка, $0 \le x \le \delta$ (δ – товщина полімерної плівки, м);

3 – зона зразка з розчиненою речовиною, $\delta < x \le Z(\tau)$ (Z – координата фронту фазового перетворення, м);

4 – матеріал зразка з твердою речовиною, $\delta \le x \le \delta + h$ (h – половина товщини зразка, м).

Диференціальне рівняння дифузії, що описує процес вимивання, має такий вигляд:

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{1}{D_i}\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = 0, \qquad (3.30)$$

де C_i – концентрація речовини в i-й області, кг/м^3;

D_i – коефіцієнт дифузії речовини в i-й області, м^2/с;

τ – час перебування зразка в середовищі після просочення, с.

Для розв’язання задачі сформульовано початкові й граничні умови.

У початковий момент часу ($\tau = 0$) вміст просочувальної речовини в зовнішньому середовищі й на поверхні покриття зразка мінімальний $\breve{C}_{\min}$, а в матеріалі зразка – максимальний $\hat{C}_{\max}$, фронт розчинення відсутній, а тому в аналітичному вигляді початкові та граничні умови можна записати таким чином:

$$Z(0) = 0; \qquad (3.31)$$

$$C_i(x,0) = \breve{C}_{\min}, \quad i = 1\ldots3; \qquad (3.32)$$

$$C_4(x,0) = \hat{C}_{\max} \qquad (3.33)$$

або

$$C(x,0) = \begin{cases} \breve{C}_{\min}, \ x \le \delta; \\ \hat{C}_{\max}, \ x > \delta. \end{cases} \qquad (3.34)$$

Крім того, на границі полімерної плівки і зовнішнього середовища задається гранична умова третього роду [232]:

$$D_2 \left.\frac{\partial C_2}{\partial x}\right|_{x=0} = \beta (C_2 - C_1)\big|_{x=0}, \qquad (3.35)$$

де β – коефіцієнт масообміну між поверхнею полімерної плівки і зовнішнім середовищем, м/с.

Враховуючи неперервність полів концентрації і дифузійних потоків речовини на границі полімерної плівки та матеріалу зразка концентрації і потоки речовини збігаються (умови четвертого роду):

$$C_2(\delta,\tau) = C_3(\delta,\tau); \quad (3.36)$$

$$D_2 \left.\frac{\partial C_2}{\partial x}\right|_{x=\delta} = D_3 \left.\frac{\partial C_3}{\partial x}\right|_{x=\delta.} \quad (3.37)$$

Аналогічно на фронті розчинення:

$$C_3[Z(\tau),\tau] = C_4[Z(\tau),\tau] = C_{\mathrm{f}}. \quad (3.38)$$

Розв’язок рівняння (3.30) з початковими і граничними умовами (3.31–3.38) можливий лише в окремих випадках [232, 233]. Зазначимо, що такий розв’язок представляється в інтегральному вигляді або нескінченними рядами, що вимагає проведення великого обсягу обчислень. Тому для розв’язання задачі (3.30–3.38) застосовано числові методи аналізу [234, 235] за явною схемою. Для цього систему рівнянь (3.30–3.38) подано у безрозмірних змінних:

$$\bar{x} = \frac{x}{2\mathrm{h}}; \quad (3.39)$$

$$Fo_{\mathrm{i}} = \frac{D_{\mathrm{i}}\tau}{\bar{x}^2}; \quad (3.40)$$

$$\bar{Z} = \frac{Z}{2h}; \quad (3.41)$$

$$\bar{C} = \frac{C}{\hat{C}_{\max}}, \quad (3.42)$$

де Fo– дифузійне число Фур’є.

Розрахункова сітка представлена вузлами по простору $i = 0\ldots100$, які отримано шляхом умовного поділу зразка перерізами із кроком $\Delta\bar{x}$ і на тимчасові шари n із кроком ΔFo за умови $\beta = \Delta Fo/\Delta\bar{x}^2 = 1/6$, що забезпечує стійкість явної схеми при розрахунку по шаблону:

$$\bar{C}_i^{n+1} = \frac{1}{6}\left(\bar{C}_{i+1}^n + 4\bar{C}_i^n + \bar{C}_{i-1}^n\right). \quad (3.43)$$

У результаті вихідне рівняння (3.30) перетворюється на систему алгебраїчних рівнянь і сіткові значення безрозмірних залежних змінних стали функціями сіткових значень чисел Фур’є:

$$F = \frac{\Delta Fo}{\Delta \bar{x}^2}, \tag{3.44}$$

а на границі полімерної плівки і зовнішнього середовища – Нусельта:

$$N = \frac{D_2}{\beta \cdot \Delta \bar{x}} \tag{3.45}$$

У таблиці 3.2 наведено результат розрахунку рівняння (3.45) при F = 0,01 та N = 0,01.

У цьому випадку початковий вміст антипірену на поверхні оболонки антисептика було прийнято рівним 20 % від його початкового вмісту в деревині. Первісний східчастий розподіл концентрації речовини згодом розмивається, а саме, після 50-го кроку, починається швидке зниження її концентрації (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Розподіл концентрації антипірену в окремих шарах зразка

Перетин зразка	Ітерації						
	10	20	30	40	50	60	70
На поверхні зразка	0,280	0,328	0,387	0,403	0,407	0,407	0,405
В середині оболонки	0,318	0,335	0,402	0,403	0,435	0,464	0,489
На межі поділу	0,448	0,495	0,539	0,581	0,621	0,659	0,695
На глибині ¼ товщини	0,810	0,741	0,714	0,707	0,704	0,703	0,701
На глибині ½ товщини	1,000	0,942	0,897	0,850	0,804	0,760	0,720

Як видно з табл. 3.2, на початку експлуатації захищеної деревини, за постійної інтенсивності дифузійного виносу антипірену – швидкість просування фронту фазових перетворень знижується, що відповідає повному розчиненню просочувального засобу у зразку, після чого починається процес поступового його вимивання в навколишнє середовище.

У разі застосування гідрофобізатора (рис. 3.8) вміст антипірену на поверхні оболонки антисептика було прийнято рівним 10% від його початкового вмісту в деревині при F = 0,0001 і N = 0,0001, результати розрахунку наведені в табл. 3.3.

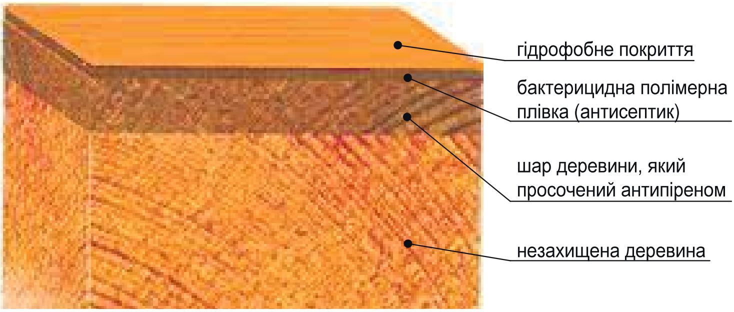


Рис. 3.8. Схематичне зображення водобіовогнестійкої деревини

Таблиця 3.3

Розподіл концентрації антипірену в шарах зразка деревини при покритті оболонкою антисептика і гідрофобізатора

Перетин зразка	Ітерації									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
На поверхні зразка	0,131	0,155	0,156	0,138	0,113	0,086	0,061	0,039	0,021	0,006
В середині оболонки	0,177	0,181	0,197	0,215	0,232	0,244	0,255	0,263	0,271	0,279
На межі поділу	0,249	0,295	0,339	0,381	0,421	0,459	0,495	0,530	0,562	0,593
На глибині ¼ товщини	0,987	0,948	0,904	0,866	0,837	0,815	0,799	0,789	0,783	0,780
На глибині ½ товщини	1,000	0,999	0,998	0,995	0,989	0,983	0,976	0,971	0,966	0,960

Застосування гідрофобізатора набагато зменшує процес вимивання антипіренів з деревини.

На рис. 3.9 показано залежності значення концентрації антипірену в об’ємі зразка зі зміною товщини полімерного антисептика і гідрофобізатора, критичне значення якої можна визначити за рівнянням:

$$\delta = \frac{Nu \cdot D_2}{\beta}. \qquad (3.46)$$

Розрахована товщина полімерної оболонки антисептика для суміші ДСА-2, при якій настає руйнування, її величина становить $12{,}6 \cdot 10^{-6}$ м, а в разі застосування гідрофобізатора – $29{,}5 \cdot 10^{-6}$ м.

Таким чином, запропонована математична модель і метод її числової реалізації дають можливість визначати параметри процесу вимивання антипіренів з деревини через полімерну плівку в оточуюче середовище залежно від фізико-хімічних властивостей композиції, її первісного розподілу в обробленій деревині, а також від умов навколишнього середовища.

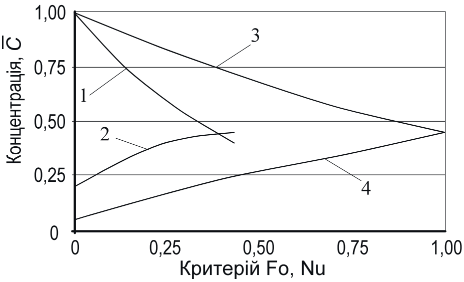


Рис. 3.9. Зміна концентрації захисної речовини $\overline{C}$ в деревині залежно від Fo (1–антисептика, 3 – гідрофобізатора) та Nu (2 – антисептика, 4 – гідрофобізатора)

Отримані результати теоретичних досліджень без сумніву дозволять ціле направлено вирішувати подальші задачі щодо створення нових способів і засобів захисту целюлозовмісних матеріалів, дослідження фізико-хімічних властивостей модифікаторів для таких матеріалів та експлуатаційних властивостей захищених целюлозовмісних матеріалів.

3.3.1. Розрахунково-аналітичні дослідження процесів масоперенесення антипірену у модифікованій деревині. Початковою стадією витягу антипірену є адсорбція парів води капілярно-пористою структурою деревини з наступним розчиненням антипірену і за допомогою капілярних сил розчин виноситься на поверхню деревини, де після висихання за рахунок гравітаційних сил антипірен обсипається [50]. Чим краще розчиняється антипірен у воді, тим швидше він буде вимиватися з деревини, і тим менше буде час експлуатації захищеної деревини. Для зменшення швидкості масоперенесення антипіренів у захищеній деревині запропоновано використовувати різні способи, зокрема, нанесення полімерної водорозчинної плівки антисептика та полімерної водонерозчинної гідрофобної кремнійорганічної суміші “Сілол”.

Сутність пошарового вимивання антипіренів з обробленої деревини можна пояснити на прикладі витягу сольового антипірену, що заповнює весь внутрішній об’єм пор у вигляді твердої розчинної речовини [50, 104, 229]. Рідкий розчинник поступово проникає у матеріал та розчиняє сольовий антипірен у порах. При ізотропній пористій структурі матеріалу і рівномірному початковому заповненні пор речовиною, що розчиняється, буде відбуватися просування межі розчинення вглиб тіла. Цільовий компонент, що розчиняється, відводиться від фронту розчинення дифузією внаслідок виникаючого градієнту концентрації поперек того шару всередині матеріалу, у якому уже відбулося розчинення речовини (відпрацьований шар). Істотно, що за такого режиму пошарового вимивання концентрації сольового антипірену в матеріалі перед фронтом розчинення, що рухається, залишається незмінним і дорівнює його концентрації у вихідному матеріалі. У більшості випадків виявляється можливим вважати, що концентрація компонента в розчиннику на фронті розчинення постійна і відповідає значенню концентрації насичення [236].

Оскільки концентрація сольового антипірену в розчині в межах відпрацьованої зони, як правило, приймається малою порівняно з концентрацією в невідпрацьованій зоні, то і вплив зміни концентрації в межах від C_1 до C_f на величину коефіцієнта дифузії в цій зоні також можна прийняти незначною, що дає підставу вважати коефіцієнт дифузії постійним протягом усього процесу просування фронту від поверхні тіла до його центра.

Просування фронту фазового перетворення в більшості процесів, як правило, виявляється дуже повільним, тому розподіл концентрації сольового антипірену поперек відпрацьованої зони у першому наближенні покладається відповідним стаціонарному розподілу при миттєвому положенні фронту. Для тіла плоскої форми такий стаціонарний профіль має лінійний характер [104, 229]. Оскільки у роботі

[104] під час аналітичного рішення виявлені суттєві помилки та для встановлення вірогідності результату проведено рішення цієї задачі.

Розглянемо пошарове вимивання антипірену з плоского тіла товщиною 2h, на поверхні якого підтримується постійна концентрація сольового антипірену C_1, а на рухомому фронті фазового перетворення з координатою $Z(\tau)$ протягом усього процесу встановлюється постійне значення концентрації C_f.

Процес дифузії антипірену з деревини у квазістаціонарному наближенні можна описати рівнянням виду:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0, \tag{3.47}$$

з граничними умовами: при $x=0$ $C=C_{max}$; при $x=Z(\tau)$ $C=C_f$ дає наступне розподілення концентрації на поверхні зразку:

$$C = C_{\max} - \frac{C_{\max} - C_f}{Z} \cdot x. \tag{3.48}$$

Кількість антипірену що виходить з деревини можна описати залежністю:

$$C_1 = C_{\max} \cdot \frac{Z}{h}, \tag{3.49}$$

де $C_1 = C_{max} - m(\tau) \cdot C_{max}$.

З урахуванням (3.49) кількість антипірену, яка залишилася в деревині описується наступною залежністю:

$$m(\tau) = 1 - \frac{Z}{h}. \tag{3.50}$$

Похідна від залежності (3.48) дає швидкість зміни маси по координаті:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_{\max} - C_f}{Z}, \tag{3.51}$$

а кількість антипірену, що виділяється з деревини за час d_τ і відповідає переміщенню фронту на величину $C_{max}dZ$ тобто інтенсивність виділення антипірену відповідає рівнянню:

$$C_{\max} \cdot \frac{dZ}{d\tau} = D \cdot \frac{C_f - C_1}{Z}. \tag{3.52}$$

Інтегрування якого за початкової умови $Z\big|_{\tau=0} = 0$ дає координату для поточної координати фронту:

$$Z = \sqrt{2D \cdot \frac{C_f - C_1}{C_{\max}} \cdot \tau}. \tag{3.53}$$

Частка антипірену в зовнішньому середовищі відповідає:

$$1-m(\tau)=\sqrt{2\frac{D}{h^2}\cdot\frac{C_{\mathrm{f}}-C_1}{C_{\max}}\cdot\tau}\,. \quad (3.54)$$

Слід зазначити, що експериментальне визначення кінетики зміни концентрації антипірену в деревині представляє певну проблему. Значно простіше визначити кінетику збільшення концентрації антипірену в навколишньому середовищі (воді) [236].

З урахуванням квазістаціонарного процесу дифузії антипірену, концентрацію речовини на фронті фазового перетворення можна розглянути в наступному вигляді:

$$C_f=C_1+\frac{C_{\max}}{C_1}\cdot\left(C_{max}-\mathrm{C}_1\right). \quad (3.55)$$

Враховуючи вищенаведене частку антипірену що залишилася в деревині можна розрахувати за рівнянням:

$$m(\tau)=1-\sqrt{2\frac{D}{h^2}\cdot\frac{C_{\max}}{C_1}\cdot\tau}\,. \quad (3.56)$$

Співвідношення (3.56) може бути використане для експериментального визначення коефіцієнта дифузії, якщо в процесі експерименту вимірюється відносна концентрація антипірену в оточуючому середовищі, наприклад у воді.

В зв'язку з цим, для визначення коефіцієнта дифузії антипірену проведені експериментальні дослідження. Для випробувань готували бруски деревини розміром 150×60×30 мм згідно з ГОСТ 2140 [171]. Просушені зразки деревини оброблювали методом горяча-холодна ванна антипіреном і висушували, після чого на поверхню наносили антисептик "Гембар" та гідрофобізатор "Сілол" з усіх боків. Глибину просочення визначали згідно з ГОСТ 20022.6 [98]. Товщину антисептика "Гембар" та гідрофобізатора "Сілол" визначали шляхом нанесення їх на металеві пластини та після сушіння вимірювали мікрометром. Випробовуваний зразок закріплювали в спеціальній кюветі (рис. 3.10).

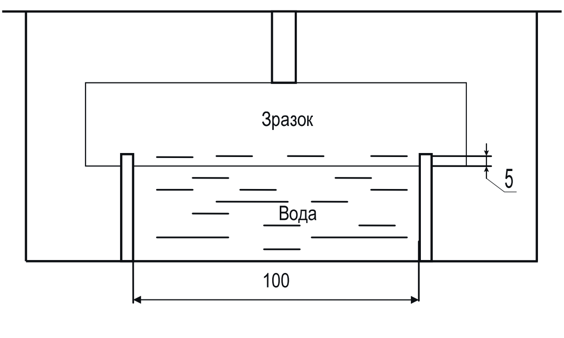


Рис. 3.10. Схематичне зображення методу випробувань на вимиваємість вогнезахисних засобів

При цьому щоб дослідити вимиваємість по одній площині на відстані 25 мм від торцевої поверхні зразка та на глибині в 5 мм, і заливали 100 см^3 розчину сульфату амонію визначеної концентрації або дистильованої води. Через певний проміжок часу, після перемішування розчину скляною паличкою, за допомогою піпетки відбирали 10 см^3 та визначали концентрацію сольового антипирена у воді (табл. 3.4) згідно з ДСТУ 4479 [185].

Таблиця 3.4

Результати експериментального визначення вимиваємості антипірену з обробленої деревини

Захищені зразки деревини	Проміжок часу вимивання, хвилини									
	5	10	30	60	120	240	360	600	1200	1440
	Вміст антипірену у воді, г									
антипіреном суміші ДСА	0,340	0,530	0,900	1,200	1,500	2,200	2,700	3,350	4,550	4,870
сумішшю ДСА-1	0,001	0,180	0,240	0,310	0,490	0,800	1,158	1,440	1,600	1,640
сумішшю ДСА-2	0	0,10	0,140	0,200	0,300	0,610	0,840	1,220	1,400	1,470
сумішшю ДСА-1 та «Сілол-АР»	0	0	0,006	0,031	0,056	0,091	0,160	0,200	0,340	0,410

Глибина просочення зразків становила близько 5 мм за кількості нанесеного антипірену 50...52 кг/м^3 зразка. Товщина покриття антисептика (25 %-вий водний розчин дезинфікуючого засобу “Гембар”) становила за концентрації 1 % становила 20...25 мк, за концентрації 2 % – 35...40 мк відповідно, а для системи антисептик і гідрофобізатор “Сілол” – відповідала значенню 30 ... 35 мк.

За отриманими експериментальними даними розраховано змінення частки антипірену в деревині, що було оброблено тільки одним антипіреном (сумішшю фосфату та сульфату амонію), які наведено на рис. 3.11. Після вимірювання тангенсу кута нахилу отриманої прямої, обчислено коефіцієнт дифузії (D) за відомих значеннях C_1, C_{max} і h за залежністю:

$$D = \frac{h^2}{2} \cdot \frac{C_{\max}}{C_1} \cdot tg^2 \alpha, \tag{3.57}$$

який становить для деревини захищеної сумішшю фосфату та сульфату амонію $2{,}9 \cdot 10^{-5}$ м^2/с.

Крім того необхідно визначити і інтенсивності масоперенесення в зовнішнє середовище, який можна визначити за залежністю [237]:

$$\beta = \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot \tau}}, \tag{3.58}$$

де β – коефіцієнт масоперенесення, який становить для деревини захищеної сумішшю фосфату та сульфату амонію $44{,}6 \cdot 10^{-3}$ м/с.

На наступному етапі дифузійні характеристики деревини, яку просочена антипіреном, на поверхні якої є полімерна плівка антисептику та гідрофобізатора.

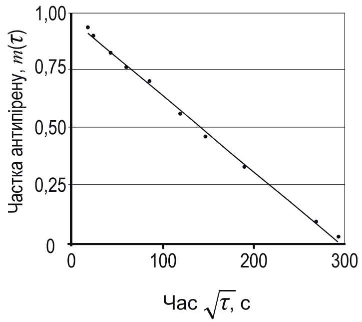


Рис. 3.11. Зміна частки антипірену в деревині, яку захищено сумішшю фосфату та сульфату амонію

Рівняння стаціонарної дифузії сольового антипірена через полімерну плівку на поверхні плоского зразка має вид:

$$\frac{d^2C_x}{dx^2} = 0 \quad (3.59)$$

де C_x – концентрація сольового антипірена на відстані x від середини зразка (по товщині).

Подвійне інтегрування рівняння (3.59) дає:

$$C_x = A\,x + B \tag{3.60}$$

де A і B – постійні інтегрування, що знайдемо з граничних умов:

$$C_x = C_o \ \text{ при } \ x = \text{H}; \quad C_x = C_1 \ \text{ при } \ x = \text{H} + \delta, \tag{3.61}$$

де H – половина товщини зразка,
δ – товщина полімерної плівки,
C_0, C_1 – концентрація сольового антипірена усередині зразка і в зовнішнім середовищі відповідно.

Підставивши розв'язок (3.60) у граничні умови (3.61), отримаємо:

$$\begin{cases} C_{\text{o}} = AH + B \\ C_1 = A(H + \delta) + B \end{cases}. \qquad (3.62)$$

Вирішуючи систему алгебраїчних рівнянь, визначаємо константи А та В:

$$A = -\delta^{-1}(C_{\text{o}} - C_1),$$
$$B = \delta^{-1}\big(C_{\text{o}}(H + \delta) - C_1 H\big).$$

Таким чином, розв’язок (3.173) можна представити у вигляді:

$$C_x = \delta^{-1}\left(C_o\left(H+\delta\right) - C_1 H - \left(C_o - C_1\right)x\right). \tag{3.63}$$

Так як дифузійний потік через плоску поверхню, покриту плівкою можна подати у наступному вигляді:

$$j = -S \cdot D \frac{dC_x}{d_x} \tag{3.64}$$

де S – площа поверхні зразка,
то після підстановки (3.63) у (3.64) та інтегрування, отримаємо:

$$j = \frac{S \cdot D(C_o - C_1)}{\delta}. \tag{3.65}$$

Балансове рівняння масообміну через полімерну плівку представлено у вигляді:

$$\frac{S \cdot D\left(C_o - C_1\right)}{\delta} = V_1 \frac{dC_1}{d\tau} \tag{3.66}$$

де τ – час,
V_1 – обсяг зовнішнього середовища.

У рівнянні (3.66) є дві невідомі величини C і C_1, для визначення яких використовується рівняння матеріального балансу:

$$V_o C_o + V_1 C_1 = m \tag{3.67}$$

де V_o – об’єм капілярно-пористого зразка,
m – маса сольового антипірена в зразку перед початком досліду.

З рівняння (3.67) знаходимо:

$$C_o = C_0^* - \gamma\, C_1 \tag{3.68}$$

де $C_0^* = \frac{m}{V_o}$ –початкова концентрація антипірену у зразку;

$\gamma = \frac{V_1}{V_0}$ –відношення об’ємів зовнішнього середовища та зразка.

Підставляючи (3.68) у (3.66) отримуємо лінійне диференціальне рівняння для визначення C_1:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = \frac{S \cdot D}{\delta \cdot V_1}\left(C_0^* - (1+\gamma)C_1\right) \tag{3.69}$$

Інтегрування рівняння (3.69) при умові $C_1\big|_{\tau=0} = 0$ дає:

$$\ln\left(\frac{C_0^* - (1+\gamma)C_1}{C_0^*}\right) = -\frac{D\cdot(1+\gamma)}{\delta^2\cdot\gamma}\tau \tag{3.70}$$

З рівняння (3.70) випливає, що концентрація сольового антипірену в зовнішньому середовищі змінюється з урахуванням γ>>1 за залежністю:

$$C_1 = \frac{C_0^*}{\gamma}\left(1 - e^{-\frac{D}{\delta^2}\tau}\right). \tag{3.71}$$

Зробивши математичні перетворення вираз (3.71) можна подати у вигляді:

$$\ln\left(\frac{C_0^*}{C_0^* - \gamma\, C_1}\right) = \frac{D}{\delta^2}\tau \tag{3.72}$$

На рис. 3.12 показана залежність $\ln\left(\frac{C_0^*}{C_0^* - \gamma\, C_1}\right)$ від часу τ.

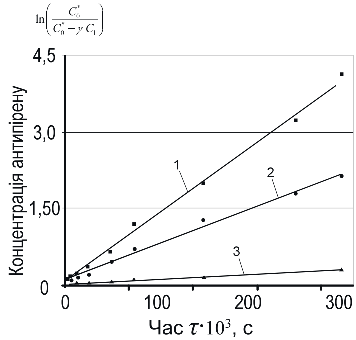


Рис. 3.12. Динаміка зміна частки антипірену в деревині, яку захищено сумішшю фосфатів та сульфатів амонію та:
1 – полімерним антисептиком з витратою 4 г/м³,
2 – полімерним антисептиком з витратою 8 г/м³,
3 – полімерним антисептиком з витратою 4 г/м³ та гідрофобізатором "Сілол-АР"

Тангенс кута нахилу ($tg\ \alpha$) цієї прямої дає коефіцієнт при τ, тобто:

$$(\mathrm{tg}\alpha) = \frac{D}{\delta^2} \tag{3.73}$$

За залежністю (3.73) розраховано коефіцієнти дифузії, який становить: для деревини обробленою сумішшю ДСА-1 – $2{,}36\cdot10^{-7}$ м²/с; ДСА-2 – $1{,}75\cdot10^{-8}$ м²/с; ДСА-1 та гідрофобізатором ”Сілол-АР“ – $1{,}5\cdot10^{-11}$ м²/с відповідно. Розраховано коефіцієнт інтенсивності масоперенесення сольового антипірена через полімерну плівку в зовнішнє середовище за залежністю [237]:

$$\beta = \frac{D}{\delta}, \tag{3.74}$$

який становить: для деревини обробленою сумішшю ДСА-1 – $7{,}4\cdot10^{-3}$ м²/с; ДСА- 2 – $5\cdot10^{-4}$ м²/с; ДСА-1 та гідрофобізатором “Сілол-АР” – $0{,}05\cdot10^{-5}$ м²/с відповідно.

Застосування полімерного гідрофобізатора ”Сілол-АР“ в 14 разів зменшує процес масоперенесення антипірену, що в значній мірі підвищує термін експлуатації модифікованої деревини та дозволяє її застосувати на об’єктах з підвищеною вологістю.

Таким чином, розроблено нову фізичну модель швидкості вигоряння модифікованих матеріалів та її математичну інтерпретацію, особливістю якої є наявність показника інтенсивності сповільнення реакцій горіння при зміні енергетичного стану поверхні целюлозовмісних матеріалів, визначено кількісні характеристики та роль ефективності захисту на пригнічення швидкості вигоряння. Встановлено, що для необроблених зразків показник розвитку горіння (α) становить 0,0152 $с^{-1}$, а припинення (γ) $\approx$ 0, за таких значень досягається максимальна швидкість вигоряння, яка становить близько 8,1 г/(м²·с). Для оброблених зразків деревини, з витрачанням просочувальної суміші ДСА-2 (27 кг/м³), всі параметри, які впливають на швидкість вигоряння мають менші значення, але показники швидкості розвитку та пригнічення горіння α і γ зрівнюються. Показники швидкості розвитку і припинення горіння для модифікованої деревини, з витрачанням просочувальної суміші (60 кг/м³), суттєво відрізняються від попередніх, а саме, найбільший показник припинення швидкості горіння $^{\gamma}$ = 0,0278 $с^{-1}$ за показника розвитку горіння $\alpha \approx 0$, $с^{-1}$. За такої кількості захисного засобу досягається мінімальна швидкість вигоряння 2,8 г/(м²·с). Розкрито особливості процесу вимивання захисних засобів залежно від теплофізичних властивостей речовин. Визначено вплив полімерних складів антисептика і гідрофобізатора на процес вимивання антипіренів з композитів та показано, що час початку виходу антипірену визначається руйнуванням оболонки полімерного покриття, критичний розмір якої для полімерного антисептика становить $12{,}6\cdot10^{-6}$ м, а для гідрофобізатора – $29{,}5\cdot10^{-6}$ м. За розробленим розрахунково-аналітичним методом встановлено, що застосування полімерного антисептика на поверхні антипірованої деревини зменшує інтенсивність виходу антипірену в 3,3 рази, а при додатковому застосуванні гідрофобізатора – в 14 разів.

РОЗДІЛ 4
ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ВИРОБІВ З ДЕРЕВИНИ

4.1 Дослідження експлуатаційних властивостей модифікованих виробів з деревини

Експлуатаційна надійність модифікованої деревини залежить, головним чином, від якості та реакційної здатності захисного засобу, а також від класу умов експлуатації об'єкта, де застосовуються ці матеріали [238-243]. З часом ефективність може зменшуватися, тому що відбуваються процеси вимивання антипірену через поверхню просоченої деревини, а тому розкриття закономірностей масоперенесення антипіренів у модифікованій деревині є актуальним, як для науки, так і практики.

4.1.1. Дослідження атмосферостійкості модифікованої деревини. Час експлуатації модифікованої деревини багато в чому залежить від стійкості захисних засобів до вимивання, що визначається фізичними і фізико-хімічними властивостями системи капілярно-пористої структури деревини заповнюваної антипіреном. Відповідальним процесом цього явища є процес масоперенесення цільового компонента. Керувати таким процесом можна створенням різного роду перешкод, які б перешкоджали адсорбції пари води. Однієї з таких перешкод може бути полімерна плівка антисептику та гідрофобізатора. При наявності такої перешкоди зміниться механізм процесу масопередачі [244]. Процес ускладнюється тим, що додається стадія дифузії молекул води через полімерну плівку антисептика в капіляри деревини, далі йде стадія розчинення антипірену і дифузії антипірену через полімерну плівку назовні деревини в навколишнє середовище. Ці дві стадії створять індукційний період у процесі витягу антипірену з просоченої деревини. Ще більший вплив дають гідрофобізатори. Чим більше індукційний період, тим ефективніше перешкода.

Для визначення ефективності захисного покриття та тривалості безпечної експлуатації модифікованої деревини проведено відповідні дослідження. Підвищення атмосферостійкості матеріалів та конструкцій з деревини досягається поверхневою обробкою захисними сумішами марки "Сілол" [245-247]. Маючи комплекс реологічних властивостей, вони проникають у найменші пори деревини, утворюючи на стінках пор і капілярів у результаті хімічних реакцій та процесів сорбції найтонші водовідштовхувальні плівки.

Для отримання терміну зберігання ефективності захисту деревини протягом певного проміжку часу розроблено методику визначення строку експлуатування

захищеної деревини, що увійшла до ДСТУ 4479, за якою під час сертифікаційних випробувань зразки деревини закладаються на довготривале зберігання не менше, ніж на 10 років. Суть методу визначення терміну експлуатації полягає у зберіганні зразків у часі, що зазначений у нормативній документації на дані модифікаторів, і періодичній перевірці оціночних показників просочувального засобу. За зразками встановлюється регулярний візуальний нагляд: перші два тижня – щоденно, а далі 2…3 рази на місяць. Всі зовнішні зміни зразків фіксуються у робочому журналі. Візуально проводиться оцінка зовнішнього виду деревини, що оброблена просочувальними засобами: розтріскування, вивітрювання, висолювання.

За цією методикою проведені натурні випробування з визначення терміну зберігання ефективності захисту у часі [238]. Зразки деревини, що були оброблені захисною сумішшю фосфатів та сульфатів амонію і полігексаметиленгуанідину (0,2 кг/м^2 та 0,4 кг/м^2 антисептика) зберігали дев’ять років і після цього були проведені випробування з визначення ефективності захисту згідно з [96], результати показали, що зразки деревини не втратили своїх захисних властивостей і належать до I групи ефективності.

Даний метод потребує досить тривалого терміну випробування, тому для визначення терміну експлуатації модифікованої деревини розроблено експрес-методику та проведено відповідні дослідження з визначення тривалості захисту деревини, обробленої водними розчинами неорганічних солей, що входять до складу як існуючих, так і нових просочувальних композицій, а визначено здатність гідрофобізаторів зберігати захисні властивості целюлозовмісних матеріалів упродовж гарантійного терміну експлуатації.

Відповідно до поставленої задачі, була розроблена експрес-методика та проведенні дослідження з визначення тривалості вогнебіозахисту деревини, обробленої водними розчинами неорганічних солей, що входять до складу як існуючих, так і нових просочувальних вогнезахисних композицій.

Суть розробленого експрес-методу випробувань полягає у моделюванні процесів дифузії вогнезахисних просочувальних засобів штучним шляхом та визначенні зміни оціночних показників до і після “прискореної дифузії антипірену з деревини”. Статистичні характеристики кліматичних факторів, необхідних для встановлення режимів випробувань, які імітують умови експлуатації в неопалювальному приміщенні встановлюють відповідно до ГОСТ 16350 [248], згідно з яким, в середній смузі Східної Європи кількість переходів температури через 0 °С протягом 1 року становить 7 разів, тобто 4 рази температура має додатні значення і 4 рази – від’ємні.

Випробування проводились на фоні створення циклічних умов для прискореної (штучної) дифузії просочувальних засобів шляхом їх витримування за перемінних значень температури та вологості (4 цикли прирівнюють до одного умовного року застосування просочувального засобу за умов реальної експлуатації).

Для проведення випробувань зразки відповідно до ГОСТ 2140 [139] перед просоченням вогнезахисним засобом висушують в сушильній шафі при температурі 50±3 ºС до постійної маси (втрата маси повинна складати не більше

0,2 г протягом 24 години). Підготовлені зразки деревини оброблюють антипіренами вогнезахисного засобу на основі фосфатів та сульфатів амонію методом глибокого дифузійного просочення, яке необхідне для поглинання необхідної кількості солей, а також оброблюють по поверхні полімерним антисептиком – полігексаметиленг уанідінфосфатом (ДСА-2). З цих зразків довільно відбирають необхідну кількість контрольних, які кондиціонують, інші зразки випробовують на визначення терміну експлуатації.

Прискорена дифузія антипірену з деревини включає наступні етапи:

- *перший етап*: зразки деревини, які просочені вогнезахисними засобами та оброблені антисептиком, поміщують в камеру вологи і витримують при температурі (40±2) ºС і відносній вологості повітря (97±3) % протягом 6 годин, виключають нагрів і витримують протягом 2 годин;
- *другий етап*: із камери вологи зразки переносять в камеру холоду і витримують при температурі мінус (17±3) ºС протягом 3 годин;
- *третій етап*: із камери холоду зразки переносять в термокамеру і витримують при температурі (60±2) ºС протягом 6 годин;
- *четвертий етап*: зразки виймають із термокамери і витримують на повітрі при температурі 15…30 ºС і відносній вологості повітря не більше 80 % протягом 15 годин.

Після закінчення чотирьох циклів "прискореної дифузії антипірену з деревини" (або одного умовного року зберігання вогнезахищеної деревини) визначають вогнезахисну ефективність зразків просоченої деревини після випробувань, а також контрольних.

Ефективність вогнезахисту просочувальних засобів деревини після випробувань за експрес-методикою проводили згідно з ГОСТ 16363 [96].

Після випробувань проводять оцінку величини втрати вогнезахисних властивостей в порівнянні з контрольними зразками. Якщо втрата маси зразка не більше 9 % для засобу захисту деревини встановлюють І групу вогнезахисної ефективності. При втраті маси зразка більше 9 %, але не більше 25 % для засобу захисту деревини встановлюють ІІ групу вогнезахисної ефективності. При втраті маси зразка більше 25 % вважають що даний просочувальний засіб не забезпечує вогнезахисту деревини.

У ході проведення досліджень було встановлено, що на поверхні деревини, яка була захищена антипіренами суміші фосфатів та сульфатів амонію, утворюються кристали солей, чого не спостерігалось для деревини, додатково обробленої полімерним антисептиком та гідрофобізатором "Сілол-А". Втрата маси засобу для зразків наведено на рис. 4.1.

Результати досліджень з визначення терміну зберігання ефективності захисту деревини наведено у таблиці 4.1. Результати дослідження за експрес-методикою задовільно співпадають з результатами випробувань зразків деревини, що були оброблені сумішами фосфатів та сульфатів амонію і полігексаметиленгуанідін, що зберігались відповідний час у натурних умовах [238].

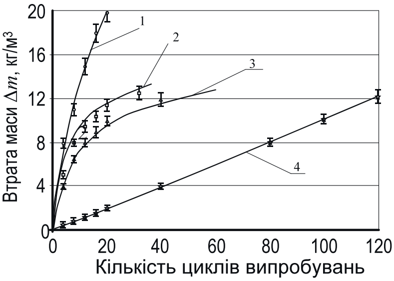


Рис. 4.1. Залежність втрати маси антипіренів з деревини, необробленої (1), та обробленої полімерним антисептиком (2, 3) та гідрофобізатором ”Сілол-А“ (4) від кількості циклів випробувань

Таблиця 4.1

Результати визначення ефективності захисту для деревини, залежно від кількості циклів на “прискорену дифузію”

Модифікатор	Кількість циклів випробувань	Середня маса зразка, г до випробувань	Середня маса зразка, г після випробувань	Втрата маси зразка, %	Група ефективності
Суміш фосфатів та сульфатів амонію (антипірен)	контрольний	144,0	132,6	7,3	I
	4	139,2	126,5	9,2	II
	8	135,5	119,4	12,0	II
	12	140,6	118,4	15,8	II
	20	138,3	111,7	19,2	II
Антипірен з антисептиком	контрольний	144,2	133,8	6,9	I
	4	145,2	133,5	8,1	I
	8	142,7	130,2	8,8	I
	12	137,4	125,4	8,8	I
	16	157,3	143,6	8,9	I
	20	141,0	128,4	8,9	I
	28	138,9	126,4	9,0	I
	40	146,6	132,6	9,4	I
	48	151,1	134,2	11,2	II
Антипірен з антисептиком і “Сілол-А”	контрольний	144,2	131,9	8,5	I
	20	139,7	127,5	8,7	I
	40	147,5	135,1	8,4	I
	80	142,1	129,6	8,8	I
	120	143,2	128,5	10,3	II

Для визначення здатності гідрофобізаторів зберігати експлуатаційні властивості модифікованих матеріалів упродовж терміну експлуатації проведено дослідження водогопоглинання згідно з [64].

Необхідно зазначити, що кремнійорганічні сполуки забезпечують більшу кількість активних функціональних груп у результаті хімічної взаємодії гідросилільних та силанольних груп з поверхневими активними функціональними групами матеріалу – утворюють міцний і щільний гідрофобний захисний шар

на поверхні матеріалу [205]. В якості гідрофобізатора кремнійорганічні суміші Силол-А, Силол-АР наповнених слабокислотним мілкодисперсним порошком глинозему у кількості 3,0 % мас.

Дослідження проводилися на зразках модифікованої деревини обробленої полімерним антисептиком, сумішами марки "Сілол-А", "Сілол-АР" поверхневим нанесенням. Всі зразки поміщали в ексикатор і періодично їх зважували для визначення маси поглинутої води. Результати дослідження наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Результати дослідження гігроскопічності модифікованої деревини

деревина	Середня маса зразка, г		Поглинання води, %
	до	після	
	випробувань		
необроблена	133,71	149,06	10,7
оброблена антипіреном: сумішшю фосфатів та сульфату амонію	149,12	171,22	14,8
оброблена антипіреном і антисептиком	151,46	171,66	13,3
оброблена антипіреном і антисептиком та сумішшю „Сілол-А"	150,68	161,18	9,6
оброблена антипіреном і антисептиком та сумішшю „Сілол-АР"	168,74	175,54	4,1
оброблена антипіреном і антисептиком та сумішшю „Сілол-А" з наповнювачем	152,86	161,44	5,7
оброблена антипіреном і антисептиком та сумішшю „Сілол-АР" з наповнювачем	169,22	171,53	1,2

За результатами експериментальних досліджень виявлено, що застосована суміш "Сілол-А", "Сілол-АР" суттєво захищає деревину оброоблену антипіренами та антисептиками від дії вологи. Проникаючи в пори модифікованої деревини, суміш гідрофобізує мікротріщини та її поверхневу структуру, утворюючи сілоксанову плівку, затримує проникнення та накоплення води. За рахунок введення до складу гідрофобізатора як наповнювача слабокислотного нанодисперсного порошку кремнезему або глинозему значно зменшує кількість гідрофільних сполук і цим збільшує кількість активних функціональних груп компонентів композиції, при цьому нанопорошок кремнезему, за рахунок проникнення його часток в нещільну сітчато-мозаїчну структуру, якій забезпечується створення щільної гидрофобної захисної плівки на поверхні пор і капілярів деревини, та створюється потужний гідробар'єр для молекул води.

З метою визначення захисних властивостей засобів з просочувальної суміші ДСА та суміші „Сілол-АР" для деревини, проведено експериментальні дослідження з визначення захисної ефективності згідно з [96]. Для випробувань було приготовлено зразки деревини, що по вмісту антипірену поділилися на 3 рівні: I – зразки, що містять 14…16 кг/м^3 антипірену; II – 29…31 кг/м^3; III – 46…47 кг/м^3 (у перерахунку на безводні речовини) та 400 г/м^2 антисептика (фото 1).

Покриття зразків антипірованої деревини гідрофобізувальними сумішами проводилося поверхневим нанесенням сумішей "Сілол-А" – 17,1 кг/м^3 та

“Сілол-АР” – 55,2 кг/м^3 (у перерахунку на безводні речовини) та з додаванням 3 % мас. наповнювача (порошку глинозему). Результати дослідження зразків деревини згідно з [96] наведено у таблиці 4.3.



Фото 4.1. Зразки деревини після вогневих випробувань: а) необроблений, б) просочений антипіренами та оброблений антисептиком.

Таблиця 4.3

Ефективність захисту зразків деревини, оброблених антипіреном, антисептиком та гідрофобізувальними сумішами

Приріст маси антипірену, кг/м^3	Приріст маси антисептику, г/м^2	Приріст маси глинозему, %	Приріст маси гідрофобізувальної суміші, г/м^2	Максимальна температура димових газів, °С	Середня втрата маси, %	Група горючості згідно з ГОСТ 30219
47	401	-	відсутній	192	8,6	ІВ
47	400	-	17,1 (“Сілол-А”)	217	8,8	ІВ
47	390	-	55,1 (“Сілол-АР”)	182	7,2	ІБ
30	395	-	55,2 (“Сілол-АР”)	214	8,4	ІВ
15	402	-	55,1 (“Сілол-АР”)	248	13,4	ІІ
47	400	3,0	17,1 (“Сілол-А”)	185	7,4	ІБ
47	400	3,0	25,1 (“Сілол-АР”)	157	6,2	ІБ

Під час введення в зразки деревини значної кількості антипірену (більше 40 кг/м^3) можна досягти високої ефективності захисту деревини. Як показують результати дослідів (таблиця 5.23), зразки деревини, що містять приріст ваги антипірену близько 47,0 кг/м^3, мають втрату маси 8,6 %. За ефективності захисту така деревина відноситься до групи ІВ відповідно до ГОСТ 30219 [64]. За умов додаткової обробки її гідрофобізувальною сумішшю "Сілол-АР" досягається ефективність захисту, що дозволяє її класифікувати за ефективністю як важкогорючу деревину [64], нездатну до самостійного горіння в умовах розвинутої пожежі (група ІБ).

Результати дослідів (табл. 5.22), за умов вмісту в зразках сухих солей антипірену близько 30 кг/м^3, показали необхідний рівень – I група, а при послідовній обробці зразків антипіреном (приріст ваги сухих солей в перерахунку на безводні речовини – 15 кг/м^3), антисептиком та наступним покриттям гідрофобізувальною сумішшю "Сілол-АР" можна досягти позитивного захисту деревини (II група горючості), при цьому слід зазначити низьку температуру димових газів, що відходять та мають значення 248 °C.

Таким чином, матеріали з модифікованої деревини в результаті поверхневого оброблення гідрофобізувальними засобами втрачають здатність змочуватися водою та її поглинати, що забезпечує їм стійкість до дії атмосферних факторів.

4.1.2. Корозійна дія модифікованої деревини на кольорові метали. Вибір способу захисту деревини, захисного засобу проводять з урахуванням конструктивних та технологічних вимог, що пред'являються до модифікованої деревини та у відповідності до умов експлуатації.

У стандарті ГОСТ 30219 [64] наведено метод визначення корозійної дії модифікованої деревини на сталь марки Ст. 3, а також нормовану величину корозійної дії на чорні метали, що не повинна перевищувати захищена деревина. Корозійна дія деревини, що захищена антипіреном (діамонійфосфат, сульфат амонію), на чорні метали складає 0,07...0,09 г/(м^2·год). Якщо поверхню деревини, захищену антипіреном, обробити полімерним антисептиком полігексаметил енгуанідінфосфатом (суміш ДСА-1), то корозійна дія такої деревини на чорні метали складає 0,012 г/(м^2·год), що в 5…7 разів менше від попереднього складу. Таке зниження корозійної дії вказує на те, що неорганічні солі навіть за 100 % вологості мало проникають через плівку антисептика, що призводить до зменшення корозійної дії модифікованої деревини на чорні метали [50, 238].

Елементи з деревини перебувають у контакті з кольоровими металами (мідь, алюміній, магній та їх сплави), тому необхідно під час вибору захисного засобу враховувати корозійну активність на ці метали, так як модифікована деревина може спричинювати їх корозію [50, 238].

На сьогодні технічні вимоги щодо корозійної дії модифікованої деревини на кольорові метали не регламентовано і не розроблено методи їх визначення. Тому актуальним є проведення досліджень з визначення корозійної дії захисних засобів та препаратів, що входять до їх складу, на будівельні матеріали, а саме оцинковану

жерсть, мідь, алюміній. Для визначення корозійної дії модифікованої деревини на кольорові метали було взято за основу методику (п. 5.12 ГОСТ 30219 [64]).

Визначення корозійної дії на пластини з кольорових металів модифіковної деревини проводять методом визначення питомої швидкості втрати маси пластин у разі їх накладання на висушені, попередньо модифіковані захисними засобами зразки деревини (рис. 4.3). До кожного зразка на бокову поверхню розміром 150 × 60 мм приєднують по дві пластини та щільно притискаються за допомогою гумових кілець. Підготовлені зразки поміщають в ексикатори з відносною вологістю повітря 100 % та витримують за кімнатної температури протягом 30 діб. Після закінчення цього терміну металеві пластини відділяють від дерев’яних зразків і видаляють продукти корозії, промивають водою, висушують та зважують [249].

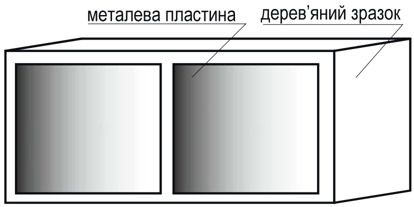


Рис. 4.2. Схематичне зображення методу корозійного випробування, яке проводять шляхом накладання пластин на вогнезахищені дерев’яні зразки

Результати визначення корозійної дії захисних засобів для деревини та їх компонентів, що нанесено на деревину, наведено в табл. 4.4.

Таблиця 4.4

Результати визначення розвитку процесу корозійної кольорових металів при контакті з модифікованою деревиною

Модифікатор	**Середня питома швидкість втрати маси металевої пластини, г/м²·год**		
	мідь	**оцинкована жерсть**	**алюміній**
Суміш фосфатів та сульфатів амонію	0,1460	0,0340	0,0025
Суміш карбонату натрію і борної кислоти	0,0033	корозію не зафіксовано	
Суміш ортоборату натрію і борної кислоти	0,0004	корозію не зафіксовано	
Поліфосфат амонію	0,1760	0,0400	0,0040
Суміш антипіренів, антисептик (1%)	0,0200	0,0210	корозію не зафіксовано
Суміш антипіренів, антисептик (1%), гідрофобізатор	корозію не зафіксовано		

Як видно з отриманих даних найбільша корозія кольорових металів прискорюється при контакті з деревиною, яка захищена поліфосфатами амонію та сумішшю фосфатів і сульфатів амонію, що перевищує для міді нормоване значення (ГОСТ 30219 [64]). Майже не виявляє корозійної дії на кольорові метали

деревина захищена сумішшю ортоборату натрію і борної кислоти та сумішшю карбонату натрію і борної кислоти, тому що проходить інтенсивна пасивація поверхні контакту з утворенням стійкої оксидної плівки. Додаткове оброблення поверхні деревини полімерним антисептиком у декілька разів зменшує проникність компонентів антипірену, що визивають корозію, а застосування гідрофобізатора виключає вихід солей, які взаємодіють з металами.

На підставі проведених досліджень були відпрацьовані методики визначення корозійної дії на кольорові метали захищеної деревини, а також неорганічних солей, що входять у склад просочувальних засобів.

4.1.3. Дослідження міцнісних характеристик модифікованих виробів з деревини. Найвагомішими для експлуатації деревини та фанери є такі фізико-механічні властивості, як границя міцності при статичному згинанні вдовж волокон лицьових шарів та границя міцності під час сколювання по клеєному шару для фанери [250]. Першу характеристику визначали згідно з ГОСТ 9625 [251], а другу – згідно з ГОСТ 9624 [252].

Визначено границі міцності при статичному згинанні вдовж волокон лицьових шарів проводили на модифікованих зразках деревини та фанери товщиною 10 мм після їх зберігання протягом 6 місяців (табл. 4.5).

Таблиця 4.5

Результати визначення границі міцності при статичному згинанні вдовж волокон зразків модифікованої деревини та фанери

№ зразка	Ширина зразка, b, мм	Відстань між опорами, L, мм	Максимальне руйнівне навантаження, P_{max}, Н	Границя міцності при статичному згинанні вдовж волокон, МПа
деревини сосни				
1	75	300	660	39,6
2	75	300	620	37,2
3	76	300	630	37,3
фанери				
1	75	300	960	57,6
2	75,5	300	1096	65,7
3	75	300	1063	63,8
4	75	300	1043	62,6
5	74,8	300	996	59,8

Значення границі міцності при статичному згинанні вдовж волокон лицьових шарів розраховували за формулою:

$$\sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{P_{\max} \cdot L}{b \cdot h^2}, \tag{4.1}$$

де P_{max} – максимальне руйнівне навантаження, *Н*;
L – довжина площини сколювання, мм;
b – ширина площини сколювання, мм;
h – товщина зразка, мм.

Встановлено, що границя міцності при статичному згинанні вдовж волокон лицьових шарів після модифікування становить: для деревини 38,0 МПа (за норми не менше 35 МПа [250]) та фанери 61,2 МПа (за норми не менше 55 МПа [251]).

Перед визначенням границі міцності під час сколювання по клеєному шару зразки вимочували у воді протягом 24 годин, а потім визначали максимальне навантаження, при якому проходило руйнування зразка (табл. 4.6).

Таблиця 4.6

Результати визначення границі міцності під час сколювання по клеєному шару зразків модифікованої фанери

№ зразка	Ширина площини сколювання, b, мм	Довжина площини сколювання, L, мм	Максимальне навантаження, Pmax, Н	Границя міцності під час сколювання по клеєному шару, МПа
1	40	12,5	1280	2,56
2	40	12,5	1256	2,51
3	40	12,5	1264	2,53
4	40	12,5	1248	2,50
5	40	12,5	1296	2,59

Значення границі міцності під час сколювання по клеєному шару розраховували за формулою:

$$\tau_{ск} = \frac{P_{max}}{b \cdot L}, \quad (4.2)$$

де P_{max} – максимальне навантаження, Н;
b – ширина площини сколювання, мм;
L – довжина площини сколювання, мм.

Встановлено, що границя міцності під час сколювання по клеєному шару після модифікування не зменшилася і становить 2,54 МПа (за норми не менше 1,5 МПа [252]).

4.2 Дослідження вогнестійкості модифікованих виробів з деревини.

Ефективність модифікування целюлозовмісних матеріалів визначається рівнем їх здатності протистояти термічному впливу і обумовлюється розкладом компонентів під дією температури з поглинанням тепла та утворенням негорючих газів, зміною процесу термічного розкладу матеріалів у напрямку утворення коксу, гальмуванням процесів окиснення [253-255].

4.2.1. Дослідження механізму термічного опору модифікуваної деревини. З метою визначення області температур, за яких термічна деструкція матеріалів відбувається найбільш інтенсивно, проводилось попереднє термогравіметричне дослідження процесів деструкції в динамічному режимі із застосуванням дериватографа Q-1500 D [50, 253].

Безпосередні дані щодо процесів, що відбуваються у зразках матеріалів під час їх нагрівання в динамічному режимі, одержано в результаті термогравіметричних досліджень. Досліджували зразки тирси соснової деревини, а також обробленої сумішшю фосфату та сульфату амонію в атмосфері повітря нормального складу (вміст кисню – 21 % об.). У всіх дослідах маса зразка становила 190 мг, швидкість нагрівання – 5 градусів на хвилину, зразок порівняння – порошок α-корунду, матеріал тиглів – алунд, чутливість гальванометрів: DTA – 250 мкВ, DTG – 500 мкВ. Результати аналізу досліджуваних матеріалів ілюструються (рис. 4.2, 4.3).

У всіх досліджених зразках за температур до 100 °С, відбуваються ендотермічні процеси, що супроводжуються втратою їх маси. Такі процеси зумовлюються випаровуванням адсорбованої води без деструкції матеріалу зразків. Крім того, органічні речовини втрачають конституційну воду (ендоефект з максимумом за 190 °С на рисунку 4.2) з додатковою втратою маси.

Температури, за яких починається інтенсивна деструкція, тобто спостерігається швидка втрата маси зразків, суттєво не відрізняються і становлять 200…215 °С. Однак характер і послідовність термічних ефектів (криві DTA) для кожного матеріалу особливі, що пов’язане з відмінностями їх хімічного складу. У зразку необробленої деревини поряд з ендотермічними процесами піролізу (відщеплення летких продуктів) навіть за порівняно невисоких температур відбуваються екзотермічні окиснювальні процеси, про що свідчить хід кривої DTA в області першого піка кривої DTG (рисунок 4.3), а саме наявність помітного екзоефекту починаючи з температури 225 °С, на який накладається менший за величиною ендоефект з максимумом в області 330 °С.

Відмічається також наявність двох суттєво відмінних стадій деструкції у процесі нагрівання досліджуваного зразку необробленої деревини, а саме характерною є стадія інтенсивної втрати маси до температур 370...390 °С, що може бути зумовлена утворенням і полуменевим горінням газоподібних продуктів, та повільніша стадія (за більш високих температур – після того, як величина відносної втрати маси вже досягла 60...70%), що зумовлена вигорянням карбонізованого залишку і характеризується більшим екзотермічним ефектом. Таке співвідношення величин термічних ефектів спостерігається, внаслідок того, що полуменеве горіння відбувається переважно за межами тигля і значно менше впливає на показання термопари, ніж гетерогенний процес окислення карбонізованого залишку на межі розділу „тверда речовина – газ” (друга стадія).

Окремого аналізу потребують зміни характеру кривих термогравіметричного аналізу зразків деревини (особливо кривих TG і DTA), що проявляються для деревини обробленої засобами на основі фосфатів та сульфатів амонію (рис. 4.4). Для них відмічено різну температуру початку термоокиснювальної деструкції

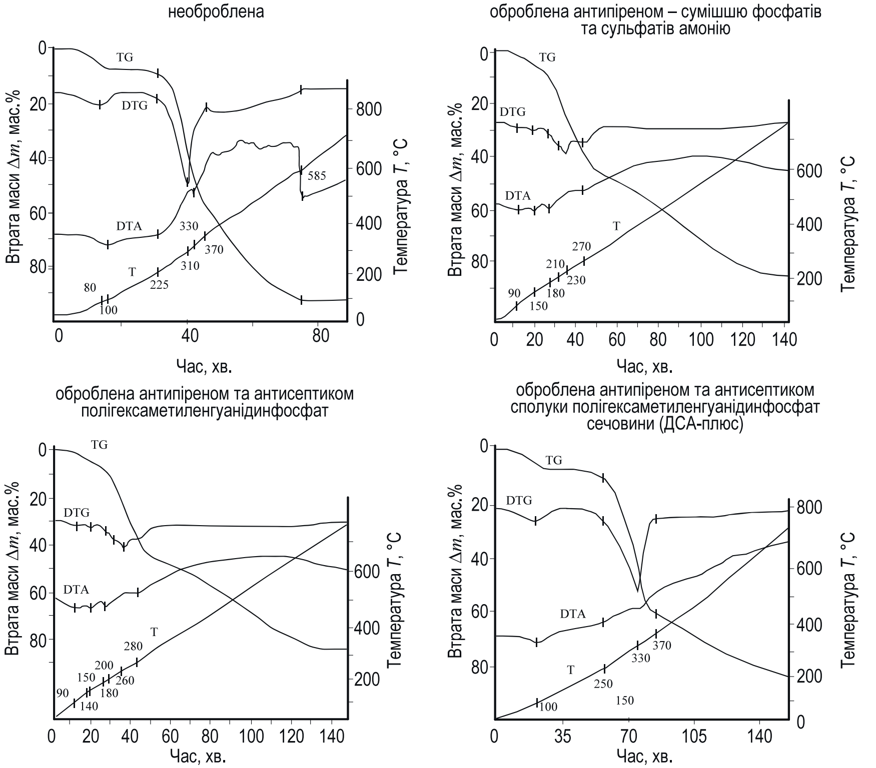


Рис. 4.3 Криві термогравіметричного аналізу зразків соснової деревини

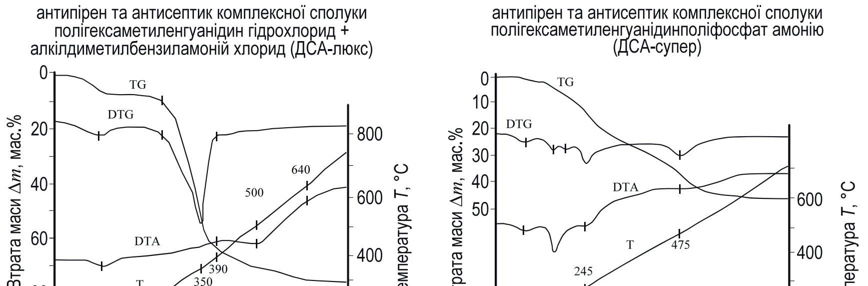


Рис. 4.4. Криві термогравіметричного аналізу зразків соснової деревини

деревини: (200…205 °С) – для деревини обробленої засобами на основі фосфатів та сульфатів амонію.

Натомість процеси деструкції на другій стадії у значній мірі залежать від природи модифікаторів: в міру її захисної дії сповільнюється втрата маси (рис. 4.3). Відповідно змінюється і вигляд кривих DTA, а саме зменшується висота і збільшується ширина піків, які характеризують протікання екзотермічних перетворень, внаслідок чого закінчення процесу термоокиснювальної деструкції фіксується за вищих температур.

Така відмінність впливу захисних засобів на протікання деструкції на різних стадіях обумовлюється різними механізмами, за якими відбувається втрата маси зразків. Якщо на першій стадії йде переважно піроліз із відщепленням летких продуктів, швидкість якого не залежить від подальших хімічних перетворень цих продуктів, то на другій стадії швидкість втрати маси визначається кінетикою взаємодії карбонізованого залишку з окисником.

Для кривих термогравіметричного аналізу зразків деревини обробленої модифікаторами на основі фосфатів та сульфатів амонію за наявності та комплексної сполуки полігексаметиленгуанідинфосфат сечовини, полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид та полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію (рис. 4.2, 4.3) практично не змінюється температура початку термоокиснювальної деструкції деревини і температура, за якої спостерігається максимальна швидкість деструкції.

Процеси деструкції на другій стадії у значній мірі залежать від властивостей захисної композиції: в міру її дії уповільнюється втрата маси, змінюється і вигляд кривих DTA (зменшується висота і збільшується ширина піків), процес термоокиснювальної деструкції зміщується в область вищих температур.

Така відмінність впливу модифікованих матеріалів на протікання деструкції на різних стадіях обумовлюється різними механізмами, за якими відбувається втрата маси зразків. Якщо на першій стадії йде переважно піроліз із відщепленням летких продуктів, швидкість якого не залежить від подальших хімічних перетворень цих продуктів, то на другій стадії швидкість втрати маси визначається кінетикою взаємодії карбонізованого залишку з окисником.

В якості характеристик термічної поведінки досліджуваних зразків деревини слугували температури початку та максимальної швидкості процесу деструкції. Із термограм було визначено температури, при яких досягається втрата маси зразків і оцінено стадії процесів розкладу, а також відносну втрату маси при нагріванні до 800 ºС.

Таким чином, отримані термогравіметричні показники дають можливість визначити швидкість термічного розкладу матеріалу при заданій температурі та концентрації кисню в навколишньому середовищі і відповідно показати якісну оцінку теплових ефектів, але більш важливою задачею є визначення енергії активації термоокислювальної деструкції.

Розрахунки кінетичних параметрів по кривій ТГ, яке задовільно описує кінетику розкладу твердих речовин, ґрунтується на рівнянні [255]:

$$-\frac{dm}{dt} = k \cdot m^{n}, \quad (4.3)$$

де m – маса зразка, яка вступила в реакцію розкладу, мг;
n – порядок реакції;
k – питома швидкість реакції розкладу матеріла.

Залежність питомої швидкості розкладу матеріалу від температури описується рівнянням Арреніуса:

$$k = A \cdot e(-E / RT), \tag{4.4}$$

де A – передекспоненціальний множник;
E – енергія активації, кДж/моль;
R – універсальна газова стійка, кДж/(моль·К).

Для розділених стадій деструкції можливим методом розрахунку енергії активації є метод наведений в [256], в якому показано, що параметр E, за інших рівнозначних умов, є мірою стійкості до термоокислювальної деструкції матеріалу.

Для деревини характерна наступна схема розкладу:

$$A_{(\text{тв})} \rightarrow B_{(\text{тв})} + C_{(\text{газ})} \tag{4.5}$$

і визначення швидкості реакції розкладу уможливлює рівнянням:

$$-\frac{dm}{dT} = \frac{A}{V_{\text{нагр}}} \cdot e^{-E/RT} \cdot m^{n}. \tag{4.6}$$

Розрахунок E і n ґрунтується на математичному оброблені кривої ТГ з використанням залежності [257]:

$$\ln\left(\ln \frac{100}{100 - \Delta m}\right) = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}. \tag{4.7}$$

В цьому рівнянні Δm – втрата маси (%) при кожній температурі в інтервалі розкладу матеріалу, яка є процесом 1-ого порядку (n=1) та за умови лінеаризації залежності:

$$\ln\left(\ln \frac{100}{100 - \Delta m}\right) = \ln(\ln 100 / (100 - \Delta m)) \tag{4.8}$$

від температури T, K.

В таблиці 4.7 приведено результати оброблення дериватограм та розрахунку параметрів необхідних для визначення енергії активації обробленої деревини.

На рис. 4.5 приведено графічна залежність швидкості деструкції деревини від оберненої температури.

Таблиця 4.7

Результати оброблення дериватограм

t, °C	Δm, %	Ln(Ln(100/100-Δm))
Деревина в нормальній повітряній атмосфері		
200	9,0	0,878774
225	10,0	0,834032
250	20,0	0,475885
300	33,0	0,103154
330	45,9	-0,25292
420	66,0	-0,87824
460	77,2	-1,35181
500	85,2	-1,83888
85	92	-2,23234
Деревина оброблена сумішшю сульфатів і фосфатів амонію		
210	12,2	0,744
270	39,2	-0,066
320	46,1	-0,26
400	64,6	-0,83
500	70,2	-1,04
600	78,8	-1,43
Деревина оброблена сумішшю фосфатів і сульфатів амонію та антисептиком полігексаметиленгуанідінфосфат		
180	9,46	0,86
230	21,2	0,44
260	37,5	-0,02
320	46,8	-0,27
490	62,4	-0,59
590	68,2	-0,80
Деревина оброблена сумішшю фосфатів та сульфатів амонію та комплексної сполуки полігексаметиленгуанідинфосфат сечовини (ДСА-люкс)		
135	12,4	0,735955
258	22,2	0,408845
306	38,6	-0,04928
400	40,1	-0,09015
560	42,2	-0,14763
632	44,0	-0,19726
Деревина оброблена сумішшю фосфатів та сульфатів амонію та комплексної сполуки полігексаметиленгуанідинполіфосфат амонію (ДСА-супер)		
200	8,4	0,907023
300	20,0	0,475885
450	40,0	-0,08742
520	42,2	-0,14488
740	48,4	-0,32066

Значення енергії активації (Е) розраховується за залежністю:

$$E = \mathrm{tg}\varphi \cdot R \qquad (4.9)$$

В таблиці 4.8 наведено значення енергії активації при термічному розкладі деревини.

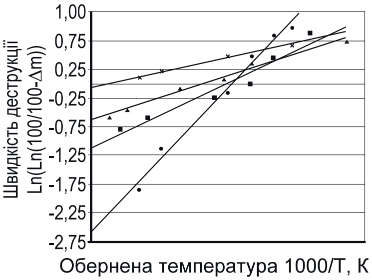


Рис. 4.5 Графічна залежність швидкості термодеструкції деревини від оберненої температури

Таблиця 4.8

Розраховане значення енергії активації при термічному розкладі деревини

№ п/п	Деревина	Енергія активації, Е (кДж/моль)
1	необроблена	44,230
2	Оброблена сумішшю фосфатів і сульфатів амонію та полігексаметиленфосфатом	72,843
3	Оброблена сумішшю фосфатів та сульфатів амонію та полігексаметиленгуанідинфосфатом сечовини (ДСА-плюс)	74,376
4	Оброблена сумішшю фосфатів та сульфатів амонію та полігексаметиленгуанідин- поліфосфат амонію (ДСА-супер)	87,894

Як видно з табл. 4.8, оброблення деревини захисними просочувальними засобами збільшує енергію активації деревини при її термічному розкладі.

Одним з методів, що дає можливість дослідити утворення летких продуктів модифікованої деревини є газохроматографічний аналіз. Найвищий вміст летких компонентів визначається у газоподібних продуктах, що утворюються внаслідок піролізу (термічного розкладу без доступу повітря).

З урахуванням результатів термогравіметричних досліджень процес термодеструкції зразків рослинної сировини проводили в умовах, за яких утворення газоподібних продуктів відбувається з найбільшою швидкістю. Інтенсивне газовиділення починалось за температури 200…215 ºC, за участі екзотермічних процесів температура зразка швидко зростала до 310…350 ºC. Основна кількість (понад 90 %) продуктів піролізу надходила в газозбірник в діапазоні 210…420 ºC, у якому, за даними термогравіметричного аналізу, деструкція відбувається за механізмом відщеплення летких продуктів.

Для одержання газоподібних продуктів термічної деструкції розроблено і виготовлено спеціальне обладнання на базі трубчатої електричної печі з терморегулятором, у якій можна підтримувати температуру до 800 ºC з точністю ±10 ºC [253]. Термічну деструкцію зразків матеріалів проводили в циліндричному

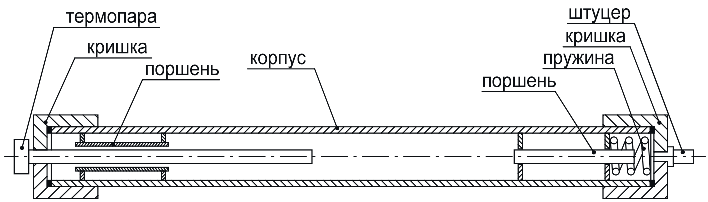


Рис. 4.6 Схема реактора для термічної деструкції зразків матеріалів

сталевому реакторі (рис. 4.6) внутрішнім діаметром 40 мм, робочий об'єм якого становить 0,5 дм^3. Зразок досліджуваного матеріалу розташовують у корпусі 4 між поршнями 3 і 5 та підтискують пружиною 6. Реактор з обох боків закривається кришками 2 та 7, в одній з яких є штуцер 8 для виходу газів, а в другу вмонтовано термопару 1, спай якої розташовується посередині реактора.

Схему установки для відбирання газоподібних продуктів термічної деструкції матеріалів наведено на рисунку 4.7. У трубчатій печі 2 розташовано реактор 1, сполучений через теплообмінник 3 з ємкістю 7, до якої через триходовий кран 6 приєднано скляний газозбірник 4, заповнений насиченим розчином хлориду натрію. Використання такого розчину зумовлено незначною розчинністю газів у ньому порівняно з їх розчинністю у воді, завдяки чому склад одержуваної газової суміші під час її надходження в газозбірник 4 зазнає мінімальних змін. Слід зазначити, що використання з цією метою еластичних газозбірників, виготовлених із полімерних матеріалів, недоцільне через значну їх проникність для водню та інших газів.

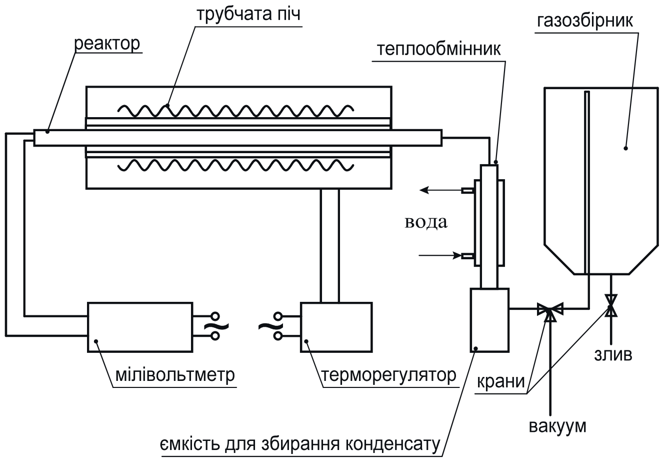


Рис. 4.7 Схема обладнання для відбирання газоподібних продуктів термічної деструкції матеріалів

Для проведення термодеструкції досліджуваного матеріалу і відбирання утворюваних газових сумішей виконують такі операції:

- завантажують зразок досліджуваного матеріалу в реактор 1;
- вакуумують систему до залишкового тиску не більше 1кПа, контролюючи тиск у системі за показаннями вакуумметра;
- подають воду в кожух теплообмінника 3;
- нагрівають піч 2 до заданої температури;
- симетрично розташовують реактор 1 у печі 2 і підключають контакти розташованої в ньому термопари до мілівольтметра 9;
- після вирівнювання тиску в реакторі з атмосферним переводять кран 6 у положення "реактор-збірник" і відкривають кран 5. Газоподібні продукти надходять у збірник 4, а розчин хлориду натрію через кран 5 витікає у спеціальну ємкість. Продукти деструкції, які за нормальних кліматичних умов є рідкими, конденсуються у теплообміннику 3 і збираються в ємкості 7.

Після закінчення збирання одержаних продуктів збірник 4 через кран 5 заповнюють насиченим розчином хлориду натрію, яким газова суміш витискується у пробовідбірник.

За наведеною методикою були проведені дослідження та зібрані леткі продукти піролізу. Результати газохроматографічного аналізу одержаних горючих газових сумішей наведено в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9

Якісний і кількісний склад газоподібних продуктів термічної деструкції деревини

Компоненти летких продуктів	Вміст компонентів у летких продуктах деструкції деревини, % об.					
	соснової деревини	обробленої антипіреном	обробленої сумішшю			
			ДСА-2	ДСА-плюс	ДСА-люкс	ДСА-супер
CO	39,08	15,8	12,84	12,46	12,62	10,76
CO_2	51,93	не виявлено		41,16	0,56	не виявлено
CH_4	6,05	0,54	сліди	0,32	0,36	сліди
C_2H_6 +C_2H_4	0,45	не виявлено				
C_3H_8	0,19	не виявлено		0,08	не виявлено	
C_3H_6	0,32	не виявлено				
H_2	0,73	0,44	0,11	0,14	0,14	0,02
O_2	0,26	не виявлено		0,04	не виявлено	
N_2	0,99	83,22	85,04	46,99	79,92	89,22

Як видно з таблиці, після піролізу необробленої та обробленої деревини захисними засобами на основі фосфатів та сульфатів амонію, суміші продуктів деструкції суттєво відрізняються за вмістом азоту, діоксиду вуглецю та кількістю

горючих газів. Так для деревини, обробленої сумішшю фосфатів та сульфатів амонію кількість азоту збільшилась більше, ніж у 8 разів, для деревини, обробленої сумішшю карбонату натрію і борної кислоти виявлено збільшення діоксиду вуглецю в 1,5 рази, а для деревини, обробленої сумішшю ортоборату натрію і борної кислоти – більше 10% горючих газів та незначне підвищення кількості діоксиду вуглецю [258].

Найменша кількість горючих газів виділяється з деревини після обробки сумішшю на основі фосфатів та сульфатів амонію та комплексної сполуки поліг ексаметиленгуанідинполіфосфату амонію.

У дійсності процес термоперетворень компонентів деревини протікає через ряд послідовно-рівнобіжних реакцій, у результаті яких утворюється кілька десятків проміжних з'єднань [259]. Змінення складу та кількості газоподібних продуктів піролізу модифікованої деревини пояснюється тим, що за температури більше 120 °С антипірен починає розкладатися й утворювати неорганічну кислоту, азот і вуглекислий газ. Неорганічна кислота, впливаючи на полісахарид, як каталізатор, сприяє розкладанню його на воду, вуглекислий газ і вуглець. Неорганічна кислота також, сама по собі, направляє піроліз деревини в напрямку зниження утворення горючих газів і запобігає тлінню вугілля. У результаті впливу теплового потоку на оброблену такими антипіренами деревину виділяються у великій кількості негорючі гази – азот, вуглекислий газ, пари води, що знижують температуру на поверхні матеріалу, перешкоджаючи його загорянню та сприяють утворенню вугільного шару.

Результати дослідження різних сумішей речовин за термічними характеристиками та продуктами піролізу модифікованої деревини показують, що найбільш перспективною сумішшю речовин може бути суміш на основі фосфатів та сульфатів амонію і полігексаметиленгуанідин поліфосфату амонію.

4.2.2. Вогнестійкі властивості модифікованих виробів з деревини. Для визначення можливості застосування модифікованої деревини, як будівельного матеріалу на об'єктах різного призначення, були проведені дослідження згідно з [147], а саме займистості, горючості, поширення полум'я по поверхні, димоутворювальної здатності. З метою встановлення відповідності властивостей модифікованої деревини обробленої сумішами на основі фосфатів та сульфатів амонію, карбонату натрію і борної кислоти та ортоборату натрію і борної кислоти вимогам ГОСТ 30219 [64], проведено експериментальні дослідження для визначення ефективності просочувальних засобів, які показали незначну втрату маси для захищеної деревини (фосфатами та сульфатами амонію – 8 %, карбонатом натрію і борною кислотою – 9,3 % та ортоборатом натрію і борною кислотою – 16,0) та індекс поширення полум'я рівний 0 (фосфатів та сульфатів амонію), 9,8 (карбонату натрію і борної кислоти) та 23,1 (ортоборату натрію і борної кислоти), порівняно з деревиною без захисту. Згідно з [96] за отриманими результатами випробувань згідно з [140], деревина оброблена сумішшю фосфатів та сульфатів амонію і карбонатом натрію і борною кислотою (за умови поглинання маси сухих

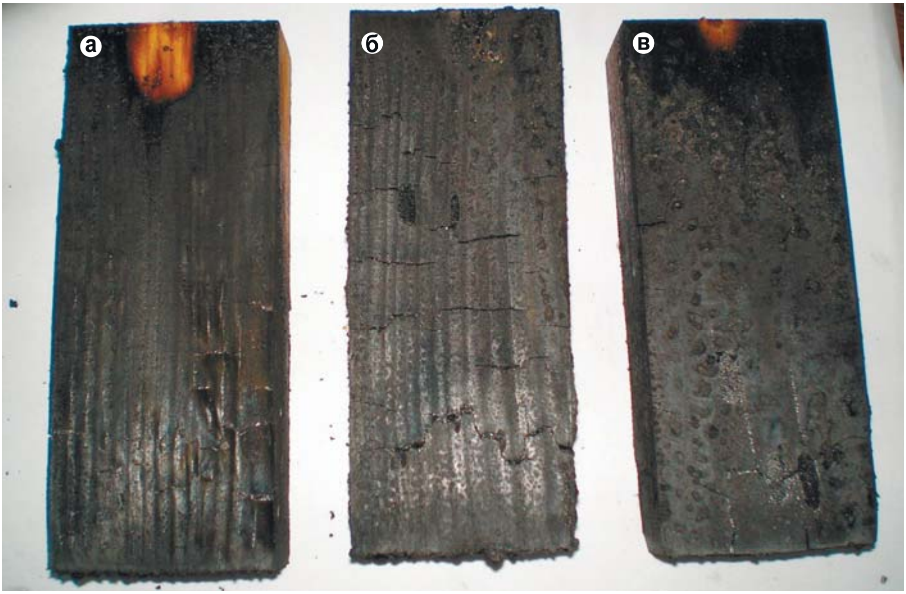


Фото 4.2. Зразки модифікованої деревини після випробувань: а) ортоборатом натрію і борною кислотою; б) карбонату натрію і борної кислоти; в) сумішшю фосфатів та сульфатів амонію

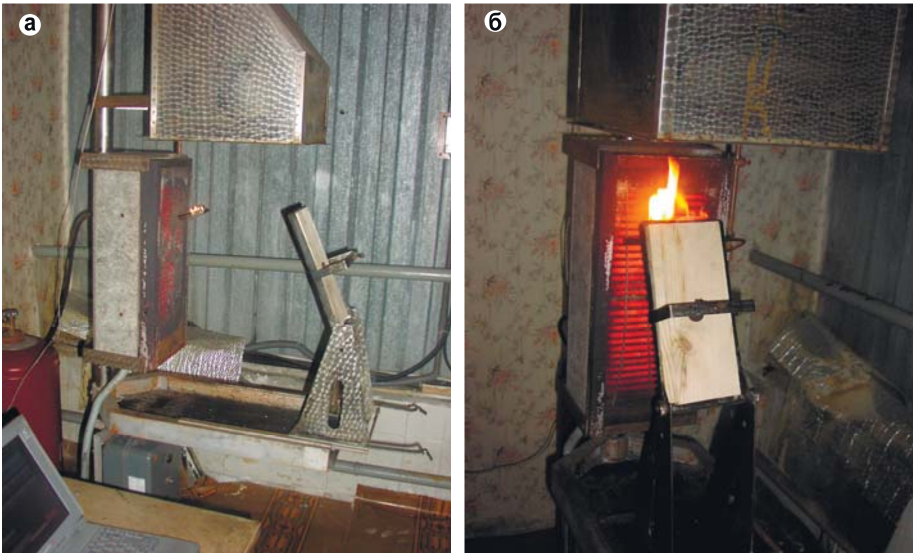


Фото 4.3. Установка (а) та процес дослідження індексу поширення полумя поверхнею модифікованої деревини (б)

солей 46,9 кг/м^3 та 75,8 кг/м^3 відповідно) забезпечує I групу захисної ефективності, а ортоборатом натрію і борною кислотою II групу (за умови поглинання маси сухих солей 86,9 кг/м^3) [213].

Одним з показників пожежонебезпеки матеріалів, а саме деревини, є температура займання та самозаймання згідно з ГОСТ 12.1.044 [140], які застосовують для розроблення заходів по забезпеченню пожежної безпеки.

В зв'язку з цим проведено дослідження з визначення температури займання та самозаймання необробленої та просоченої сумішшю ДСА деревини згідно з [140], результати яких наведено в табл. 4.10.

Таблиця 4.10

Дослідження з визначення температури займання та самозаймання необробленої та просоченої деревини і фанери

Температура печі, T, °C	Зразок необроблений		Зразок оброблений (витрата – 27 кг/м^3)		Зразок оброблений (витрата – 58 кг/м^3)	
	деревина	фанера	деревина	фанера	деревина	фанера
Час займання, с						
280	590	544	1026	960	відсутній	відсутній
300	352	360	680	690	відсутній	відсутній
336	280	276	505	510	відсутній	відсутній
450	138	127	255	235	відсутній	відсутній
Час самозаймання, с						
470	165	180	320	348	відсутній	відсутній
500	112	110	222	214	відсутній	відсутній
560	86	86	168	160	відсутній	відсутній
600	55	56	106	108	відсутній	відсутній

Після температурного впливу на зразки захищеної деревини та фанери, з витратою просочувальної суміші ДСА-2 – 27 кг/м^3, було зафіксовано наявність займання при заданому значенні температури, тобто ефективність захисту не відповідає заданому рівню. Для зразків захищеної деревини та фанери, з витратою просочувальної суміші ДСА-2 – 58 кг/м^3 встановлено відсутність займання та самозаймання зразків протягом 900 с.

Проведено дослідження (ГОСТ 12.1.044 [140]) з визначення групи горючості деревини. Результати досліджень з визначення втрати маси зразків та приросту максимальної температури газоподібних продуктів горіння деревини та захищеної сумішшю ДСА-2, ДСА-супер, ДСА-люкс, ДСА-плюс, наведено на рис. 4.8. Встановлено зменшення в три рази втрати маси зразків захищеної деревини у порівнянні з необробленими. За початкової температури газоподібних продуктів горіння T = 200°C, під час дії полум'я пальника на захищений зразок сумішами ДСА, температура становила T < 185 °C.

Згідно з ГОСТ 12.1.044 [140] визначено димоутворювальну здатність необроблених та оброблених сумішами ДСА зразків деревини (рисунок 4.9) та встановлено значне зменшення (більш ніж у 15 разів) коефіцієнта димоутворення для захищених зразків деревини та їх перехід з групи матеріалів з високою

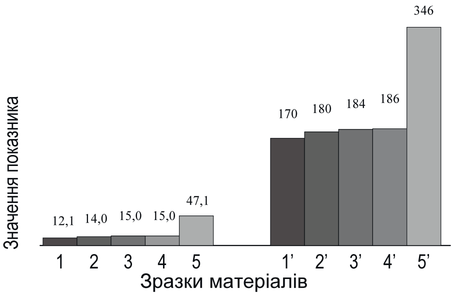


Рис. 4.8 Результати втрати маси зразків Δm, % (1 – ДСА-супер, 2 – ДСА-люкс, 3 – ДСА-плюс, 4 – ДСА-2, 5 - необроблена) та максимального приросту температури газоподібних продуктів горіння Δt, °С (1' – ДСА-супер, 2' – ДСА-люкс, 3' – ДСА-плюс, 4' – ДСА-2, 5' – необроблена)

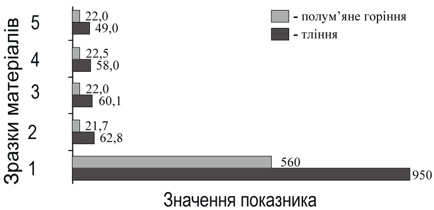


Рис. 4.9 Результати визначення коефіцієнта димоутворення (Dm, м²/кг) під час полум'яного горіння та тління зразків деревини необробленої (1) та обробленої сумішами 2 – ДСА-2, 3 - ДСА-плюс, 4 – ДСА-люкс, 5 – ДСА-супер

димоутворювальною здатністю (для необроблених зразків) до групи матеріалів з помірною та низькою димоутворювальною здатністю.

З метою дослідження вогнестійкої дії просочувальної суміші ДСА-2 та ДСА-супер проведено визначення параметрів займистості обробленої деревини при заданих рівнях впливу на поверхню зразків теплового потоку та полум'я від джерела запалювання згідно з [149] (рисунок 4.10).

Встановлено, що під час дії теплового потоку з критичною поверхневою густиною 20 кВт/м² відбувалось займання необроблених зразків деревини. Із збільшенням значення теплового потоку час спалахування зменшується (крива 1 на рисунку 5.5). Займання захищених зразків деревини при значенні поверхневої густини теплового потоку 35 кВт/м² протягом 900 с не відбувалось.

З метою застосування для будівництва комплексним випробуванням піддавалась модифікована деревина та фанера, які оброблені просочувальними сумішами на основі неорганічних (фосфатів та сульфату амонію) та органічних (полігексаметиленгуанідін) речовин (ДСТУ 4479:2005 [152), які відносяться до речовин III та IV класу небезпеки за ГОСТ 12.1.007 за показниками (ДБН В.1.1-7

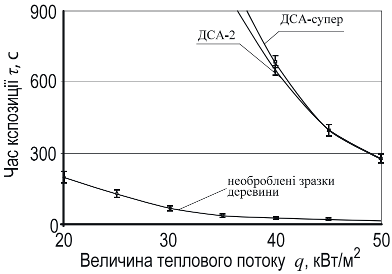


Рис. 4.10 Залежність часу спалахування τ від поверхневої густини теплового потоку q: необроблені зразки деревини (1); оброблені зразки (2 – ДСА-супер, 3 – ДСА-2)

[147]): групи горючості, індексу поширення полум'я, димоутворювальної здатності. Отримані показники якості просоченої деревини та фанери відповідають вимогам будівельних норм. Модифікована деревина та фанера класифікується як матеріал помірної горючості (Г2), важкозаймистий (В1), з помірною димоутворювальною здатністю (Д2) та матеріал, що повільно поширює полум'я по поверхні [102].

Встановлення оптимального співвідношення [260, 261] антипіренів в деревині і кількість антисептика, за умови досягнення мінімальної втрати маси зразка під час випробувань з визначення горючості за стандартною методикою, де в якості об'єкту досліджень використовували деревину просочену сумішшю фосфату і сульфату амонію та антисептиком полігексаметиленгуанідін поліфосфат амонію. Результати отриманих даних наведено на рис 4.11.

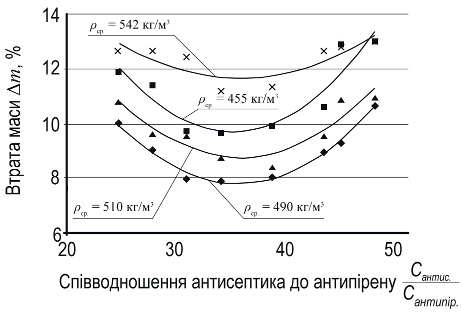


Рис. 4.11 Визначення втрати маси від співвідношення антисептика та антипіренів для зразків деревини з різною густиною

Як видно з рис. 4.11 найбільш ефективно просочується деревина сосни з густиною 450...500 кг/м^3. За результатами отриманих досліджень проведено оптимізацію вогнебіозахисної композиції за методикою наведеною в [262]. Результати оптимізації наведено на рис. 4.12, 4.13.

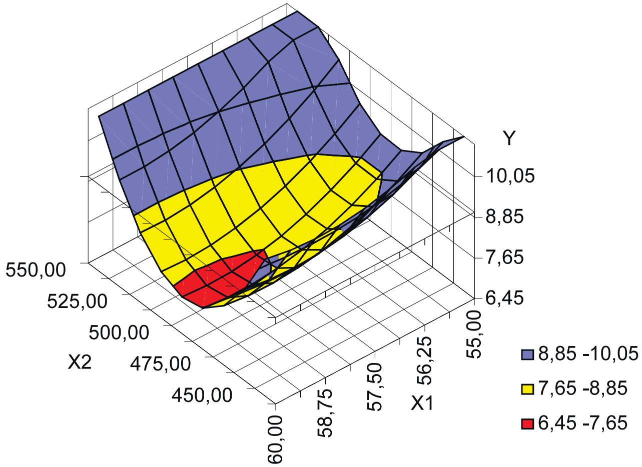


Рис. 4.12 Результати моделювання оптимального складу антипірена у вогнезахищеній деревині: X1 – кількість антипірену, кг/м^3, X2 – густина деревини, кг/м^3, Y – втрата маси при вогневих випробуваннях, %

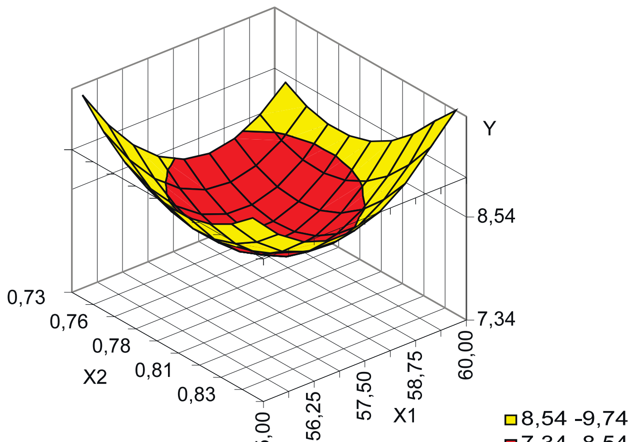


Рис. 4.13 Результати моделювання оптимального складу антипірена у модифікованій деревині: X1 – кількість антипірену, кг/м^3, X2 – кількість антисептика, кг/м^2, Y – втрата маси при вогневих випробуваннях, %

До недавнього часу існувала проблема відсутності методів оцінки ефективності модифікування целюлозовмісних матеріалів. В зв'язку з цим розроблено варіант оцінки вогнестійкості [263-265], який базується на експериментальному визначенні швидкості вигоряння та тепловиділення при дії на зразок стандартного пальника,

при якому ефективність захисту, визначають за відношенням масової швидкості вигоряння необробленого і обробленого зразків, і розраховують через втрату маси зразка та площу його пошкодження під час випробування, при цьому після випробування на займистість наважки зразків поміщають в калориметр та визначають теплоту згоряння, а ефективність захисту розраховують Ke(q):

$$K_{\text{е}}(\text{q}) = K \cdot \frac{Q_{\text{н}}}{Q_{\text{о}}}, \tag{4.10}$$

де $Q_{\text{н}}$, $Q_{\text{о}}$ – теплота згоряння необроблених та оброблених зразків, відповідно;

$$K = \frac{\upsilon_{\text{н}}}{\upsilon_{\text{о}}}, \tag{4.11}$$

де $\upsilon_{\text{н}}$, $\upsilon_{\text{о}}$ – масова швидкість вигоряння необробленого та обробленого зразка, при цьому масову швидкість вигоряння зразків розраховують за:

$$\upsilon_{\text{н(о)}} = \frac{\Delta m}{\tau \cdot S}, \tag{4.12}$$

де Δm – втрата маси зразка після випробувань;
τ – час випробування;
S – площа пошкодження зразка.

Встановлено, що масова швидкість вигоряння модифікованих зразків деревини, порівняно з необробленими зменшується в 3…3,5 рази, а зразків тканин та паперу в 2…3,6 рази (табл. 4.11).

Таблиця 4.11

Результати досліджень швидкості вигорання целюлозовмісних матеріалів

Матеріал	Втрата маси зразка Δm, кг 10^{-3}	Час випробування τ, с	Площа пошкодження зразка S, $м^2 \cdot 10^{-3}$	Масова швидкість вигоряння υ, $кг/(м^2 \cdot с)$
деревина				
необроблена	50,7	120,0	30,6	0,0138
Оброблена: ДСА-2	10,5	120,0	19,2	0,0045
ДСА-супер	8,7	120,0	18,2	0,0040

Визначення вищої теплоти здійснюється експериментально за, згідно з яким зразок целюлозовмісного матеріалу, поміщають в калориметр В-08МА з ізотермічною оболонкою та визначають вищу теплоту згоряння (табл. 4.12),

Нижчу теплоту згоряння визначають розрахунком з вищої та умовно приймають за теплоту згоряння для необроблених зразків – $Q_{\text{н}}$, а для оброблених – $Q_{\text{о}}$ [265, 266].

Таблиця 4.12

Результати визначення коефіцієнта захисту, Ке(q)

Зразки	Теплота згоряння, Q (кДж/кг)	Коефіцієнт захисту, $К_е$(q)
Модифікована деревина	15360	3,90
Необроблена деревина	17000	

Розраховано коефіцієнт захисту ($К_е$(q)) при горінні целюлозовмісних матеріалів (табл. 4.12), який для бавовняної тканини становить 2,2, паперу – 2,72, а для деревини – 3,9.

Таким чином, використання запропонованого способу дозволяє експериментально-розрахунковим методом визначати ефективність захисту целюлозовмісних матеріалів і підвищити достовірність результатів оцінювання.

Проведеними термогравіметричними дослідженнями встановлено, що процес піролізу зразків модифікованої деревини протікає в широкому діапазоні температур від 160 до 430 ºС з утворенням коксового залишку у 5…6 разів більше ніж у необробленій та підвищені енергії активації термічного розкладу у два рази. Газохроматографічними дослідженнями аналізу летких продуктів піролізу модифікованих зразків вперше встановлено збільшення негорючих газів у 8 разів та зменшення вмісту горючих – понад 40%.

Розроблено методику та проведені дослідження з визначення ефективності захисту після штучно створених циклічних умов для прискореної дифузії просочувальних засобів шляхом їх витримування при перемінних значеннях температури (мінус 27 ºС до плюс 50 ºС) та вологості (60...100%) показали, що деревина, яку було оброблено полімерним антисептиком (полігексаметиленгуаніді нфосфат), витримують циклічні випробування у 20...40 циклів, а при гідрофобізації сумішшю “Сілол”-120.

Підтверджено правомірність спільності застосування гідрофобізаторів з модифікованими композитами деревини на конкретних моделях впливу зміни вологості і температури. Проведені дослідження з визначення ефективності модифікування після штучно створених циклічних умов для прискореної дифузії просочувальних засобів показали, що застосування полімерного антисептика і гідрофобізатора суттєво захищає деревину від дії вологи та масопереносу модифікаторів, а саме, проникаючи в пори деревини, гідрофобізують капіляри та мікротріщини поверхні, утворюючи комплексний захисний засіб з водовідштовхувальною властивістю та знижує гігроскопічність у 3,6 рази і підвищують термічний опір утворених композитів.

Обгрунтовано комплексний підхід до визначення ефективності модифікування деревини за показниками займистості, горючості, димоутворювальної здатності.

РОЗДІЛ 5
ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ МОДИФІКУВАННЯ ВИРОБІВ З ДЕРЕВИНИ

Захист дерев’яних конструкцій повинен здійснюватися відповідно до вимог відомчих та Державних будівельних норм [50, 147]. Пошкодження захисних покриттів (оброблення, спеціальних фарб, лаків, обмазок тощо) будівельних конструкцій, оздоблювальних і теплоізоляційних матеріалів, перегородок та інші повинні негайно усуватись.

Нормативна документація на засоби захисту деревини повинна включати в обов’язковому порядку відомості про її захисну ефективність, визначеної у відповідності з Державних будівельних норм, а також нормативними документами на проведення робіт.

5.1 Застосування просочувальних засобів для виготовлення модифікованих виробів з деревини

5.1.1. Технології застосування модифікаторів для деревини та волокнистих матеріалів. Для визначення загальних витрат антипірена та антисептика необхідно враховувати технологічні витрати, які залежать від конструкції виробу з деревини та способу нанесення робочих розчинів. Крім того витрата робочого розчину антипірена залежить від породи деревини, що в свою чергу залежить від коефіцієнта просочуванності, які наведено в табл. 5.1 (ГОСТ 30219 [64]).

Просоченню підлягають деталі та елементи, які виготовлені з деревини, фанери, деревостружкової та деревоволокнистої плити. Вологість деревини не повинна перевищувати 15% згідно з ГОСТ 16483.7 [267].

Таблиця 5.1

Просочуємість деревини

Порода хвойної деревини	Коефіцієнт просочення	Порода листової деревини	Коефіцієнт просочення
Сосна	1,0	Дуб	0,3
Кедр	0,9	Бук	1,4
Ялина	0,7	Тополя, осика	1,1
Пихта	0,4	Береза, вільха	2,0
Модрина	0,5	Липа	1,1

В якості захисних сумішей використовують як суміші ДСА-1, ДСА-2, так і ДСА-У, ДСА-плюс, ДСА-люкс, ДСА-супер. За фізико-хімічними показниками робочі розчини повинні відповідати нормам, які наведено у табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Фізико-хімічні показники робочих розчинів антипіренів

Найменування показника та одиниця виміру	**Норма**					
	ДСА-1	ДСА-2	ДСА-У	ДСА-плюс	ДСА-люкс	ДСА-супер
1. Зовнішній вигляд розчину антипірену	Однорідний без грудок та сторонніх включень					
2. Густина розчину при 20 °С, г/см^3, не менше	1,17					
3. Водневий показник розчину, одиниць рН	5,0...8,0					
4. Масова частка антисептика, %, не менше	1	2	3	3	3	3
5. Зовнішній вигляд деревини після нанесення антисептика на поверхню	Суцільне покриття. Колір не нормується.					

Укладання деталей в просочувальний апарат необхідно проводити з урахуванням необхідного забезпечення достатньої циркуляції просочувального розчину в процесі просочення, для чого необхідно використовувати прокладки та закріплювати в спеціальних касетах залежно від довжини та товщини матеріалу. Деталі або заготовки не повинні вспливати під час просочення.

Для кожної партії деревини проводити закладання контрольних зразків, які повинні зважуватись до та після просочення. За контрольними зразками визначається вологість партії деревини та проводяться контрольні вогневі випробування.

Для використання всієї виробничої потужності установки необхідно загрузку деревини проводити повністю як по довжині, так і по діаметру циліндра.

Суміші просочувальні для поверхневої захисної обробки деревини ДСА-1, ДСА-2, ДСА-У, ДСА-плюс, ДСА-люкс, ДСА-супер являють собою водні розчини солей, поверхнево-активних речовин, полімерного антисептика або його комплексних сполук і призначені для нанесення на поверхню дерев’яних елементів внутрішніх конструкцій будівель та споруд з метою зниження їх займистості (горючості) та надання їм антисептичних властивостей [268-271].

Однак для використання конструкцій з модифікованої деревини ззовні їх необхідно додатково обробити гідрофобізувальною сумішшю за ТУ У В.2.7-24.1-31911658.001-2002.

Гідрофобізувальна суміш являє собою композиційні розчини силоксанів у органічному розчиннику (уайт-спірит, сольвент, розчинник Р-4, етилацетат та інші) постачається у концентрованому вигляді з фізико-хімічними характеристиками, що наведено в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Фізико-хімічні характеристики гідрофобізувальної суміші “Сілол-А, АР”

Найменування показника	Норма
Зовнішній вигляд	Прозора рідина із слабким жовтуватим забарвленням
Умовна в’язкість за віскозиметром ВЗ-246 з діаметром сопла 4,0 мм при температурі 20,0±0,5 ºС, не менше	8
Масова частка нелетких речовин, %, не менше	15
Час висихання до ступеня 3, хв., не більше	60

Вимоги до матеріалів, які використовуються при приготуванні суміші, концентрація компонентів та норма витрат наводиться у регламенті робіт з оброблення.

Суміші повинні виготовлятися згідно з вимогами нормативних документів за рецептурою та технологічним регламентом, узгодженим в установленому порядку. Суміші виготовляються шляхом розчинення компонентів у воді на місці застосування.

1) Нанесення робочого розчину модифікаторів на дерев’яні деталі та будівельні конструкції в спеціальних ваннах

За останні роки набув поширення спосіб оброблення дерев’яних будівельних конструкцій за ГОСТ 20022.6 [82] з використанням спеціальних ванн, в яких можна регулювати температуру робочого розчину антипірену:

- для гарячої ванни 55…60 ºС;
- для холодної ванни 20…25 ºС;

У ванну поміщають дерев’яні конструкції, які перекладають прокладками. Зверху притискують протиспливним пристроєм. Заливають гарячий (55…60 ºС) розчин антипірену і витримують 2 години, після чого гарячий розчин антипірену замінюють на холодний з температурою (20…25 ºС), і витримують їх теж 2 години.

Оброблені антипіреном дерев’яні конструкції просушують на повітрі або в сушарнях при температурі не більше 60 ºС. Після 8 годин сушки дерев’яні конструкції обробляють методом розпилення або малярськими пензлями робочим розчином антисептика з витратою 400 г/м².

Після чого конструкції просушують до повітряно-сухого стану.

За сертифікаційними випробуваннями та статистична обробка багаторічних практичних результатів застосування антипіренів та антисептиків для деревини, що оброблена в гарячій та холодній ванні, показує, що витрата робочого розчину на конструкцію об’ємом 1 м^3 складає 185…190 кг/м^3, або сухих солей 50…55 кг/м^3. Причому, зі збільшенням об’єму конструкції витрата зменшується.

2) Нанесення робочих розчинів модифікаторів на дерев’яні будівельні конструкції та деталі в спеціальних автоклавах

Найбільш потужним способом вогнезахисту виробів з деревини та її модифікацій за ГОСТ 20022.6 [82] є просочення їх водними розчинами антипіренів

в спеціальних автоклавах, де процес просочення прискорюється за рахунок використання вакууму та тиску.

Процес модифікування виробів з деревини складається з трьох стадій.

На першій стадії відбувається глибоке просочення виробу робочими розчинами антипірену суміші ДСА. Технологічну схему наведено на рис. 5.1.

Деталі деревини розміщують в спеціальних касетах, виготовлених з металевих труб. Відстань між деталями деревини становить 10…30 мм.

Касету з деталями деревини за допомогою кран-балки або вагонетки переміщують в автоклав для просочення і герметично закривають кришкою та заповнюють робочим розчином антипірена (фото 5.1).

Через декілька хвилин вмикають вакуумний насос і досягають залишкового тиску 0,3…0,4 кг/см^2.

При такому залишковому тиску деталі деревини витримують на протязі 30…40 хвилин для легкопросочуємих порід деревини (сосна, береза, бук) і 50…60 хвилин – для важкопросочуємих (ялина, кедр, модрина, піхта, граб, дуб, клен, липа, вільха), група просочуємості деревини визначається згідно з ГОСТ 20022.2 [143].

Після вакуумізації, вакуум-насос відключається і автоклав заповнюється робочим розчином антипірену до відмітки мірника, а потім нагнітальним насосом збільшують тиск до 8 кг/см^2 і витримують на цьому рівні до кінцевої стадії просочення деревини, який контролюється витратою робочого розчину антипірену із мірника з розрахунку не менше 250 кг/м^3.

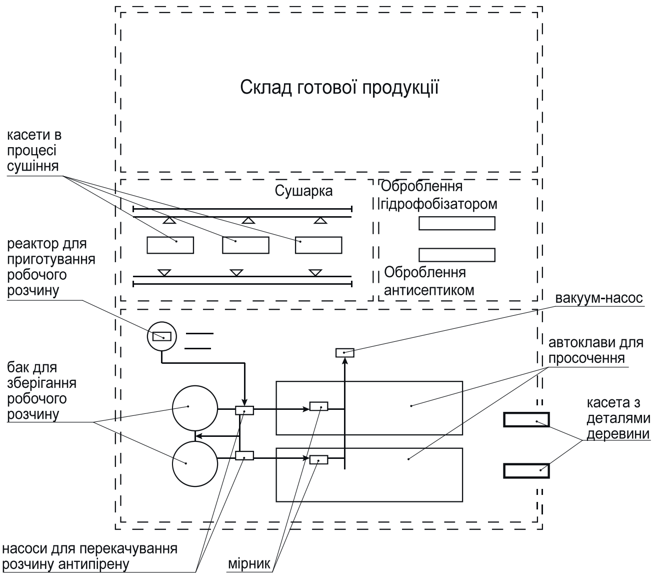


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема модифікування деревини [328]



Фото 5.1.Автоклав для просочення деревини

Величина тиску та час просочення деревини визначаються залежно від породи деревини. Температура в процесі просочення підтримується на рівні від 20 до 50 ºС. Після такої витримки тиск зменшується до атмосферного протягом 20…30 хвилин, розчин антипірену видаляється з автоклава в резервуар для робочого розчину антипірена, де перевіряється величина густини розчину антипірена, а деревина витримується протягом 10...15 хвилин для стікання розчину.

Кількість поглинутого розчину антипірена визначається за позначеними зразками деревини, які відбираються з просоченої партії. Кількість поглинутих сухих солей складає 60…65 кг/м^3.

На другій стадії відбувається розвантаження деталей деревини з касет вони укладаються в штабелі із прокладками.

Після стікання розчину процес просочення вважається закінченим, деревина вивантажується з автоклава і направляється на сушку. Штабелі за допомогою автонавантажувача переміщують у спеціальні сушарки з примусовим обігрівом та вентиляцією. Процес сушки продовжують до вологості 15…20 % за температури не більше 60 ºС. Термін сушіння сягає 48…70 годин. Глибоке просочення складає 10…12 мм.

Третя стадія процесу полягає у обробляннi антипірованої деревини робочим розчином полімерного антисептика. Висушену антипіровану деревину із всіх боків оброблюють з пульверизатора двовідсотковим розчином антисептика з витратою, наприклад, 200 г/м^2 для ДСА-1 та 400 г/м^3 для ДСА-2.

Закінчується процес додатковим сушінням модифікованої деревини до повітряно-сухого стану. Розрахунковий режим просочення деталей деревини наведено в таблиці 5.4.

Деталі деревини застосовують для конструкцій, які знаходяться в умовах служби I-VIII класів згідно з ГОСТ 20022.2 [143].

Просочена деревина не повинна підлягати додатковій механічній обробці, яка призводила б до зняття захисного шару. В разі, коли необхідно зняти захисний шар, потрібно провести повторну обробку цієї поверхні розчином з температурою 50… 60 °С за два рази.

Таблиця 5.4

Режим просочення деталей деревини

№ п/п	Найменування стадій та операцій процесу просочення деревини	Тривалість, хв.
1	Приготування робочого розчину антипірену	60…120
2	Підігрів розчину антипірену	60…120
3	Завантаження деталей деревини в апарат	20…30
4	Герметизація апарату та заповнення антипіреном	4…6
5	Створення вакууму не менше 0,3...0,4 кг/см^2	10…15
6	Витримка вакууму	20…30
7	Зняття вакууму	10…15
8	Підняття тиску	15
9	Витримка тиску	360…480
9	Зняття тиску	20…25
10	Перекачування розчину	15…20
11	Вивантаження деталей деревини з циліндру	20… 30

В разі контакту просочених конструкцій з водою необхідно провести повторну обробку.

Для надання деревині антисептичних властивостей після просочення антипіреном суху поверхню антипірованої деревини просочують розчином антисептика з температурою не менше 20 °С.

Для збільшення терміну зберігання захисних властивостей деревини та більш ефективного застосування її в умовах служби VI – X класів, де джерелами зволоження є водяний конденсат і атмосферні опади, рекомендується здійснювати поверхневе покриття гідрофобізувальними сумішами, які забезпечують гідрофобні властивості.

3) Нанесення робочих розчинів модифікаторів на фанеру, деревостружкову та деревоволокнисту плиту в спеціальних автоклавах

Що стосується захищеної фанери, деревостружкової та деревоволокнистої плити, то відомі технології їх виготовлення не задовольняють сучасні вимоги з експлуатації, які висуваються до оброблених матеріалів із боку нормативних документів державного та відомчого рівня [38, 147]. Це стосується, як захисних засобів, так і способів виготовлення модифікованих матеріалів.

Такий стан питання потребує комплексного підходу до розв'язання задачі щодо підвищення ефективності захисту виробів.

З переглянутих напрямів захисту, з погляду якості й стабільності фізико-механічних характеристик продукції, перспективним вважаємо напрям, за яким використовують готову плиту з визначеними фізико-механічними характеристиками, що вироблена за стандартними технічними умовами з подальшим просоченням антипіренами та антисептиками. Для розроблення способів виготовлення захищених матеріалів цей напрям обраний за базовий.

Для захисту фанери, деревостружкової та деревоволокнистої плити, використовують просочувальний засіб для деревини ДСА, який складається зі сольового антипірену (суміш діамонійфосфату і сульфату амонію)

та полімерного антисептика (полігексаметиленгуанідинфосфат), або полігексаметиленгуанідинфосфат карбаміду. Відомі способи просочення деревини (поверхневе просочення, глибоке просочення: гаряча-холодна ванна, вакуум-тиск в автоклавах) не вдалося використати для вогнезахисту фанери, деревостружкової та деревоволокнистої плити: сендвічна структура фанерної плити, коли шар дерев'яної шпони товщиною 1,5…2 мм чередують з шаром полімерного клею з карбамідо(фенол)формальдегідної смоли товщиною в декілька мікрометрів, не дозволила цього зробити. Застосування високої температури (70…80 °С), високого вакууму й тиску, електрогідравлічного методу спричинило руйнування адгезійних сил між деревиною і полімерною смолою, як наслідок до погіршення фізико-механічних властивостей захищеної фанери. Це стосується і деревостружкової та деревоволокнистої плити.

Знадобилося провести спеціальні експериментальні дослідження із застосуванням технологічних прийомів, які прискорюють дифузійні процеси вилучення повітря з капілярних пор плити, адже повітря є перешкодою і не дає водному розчину антипірену просочитися на необхідну глибину. Встановлено, що для вилучення повітря з капілярів фанери, деревостружкової та деревоволокнистої плити не потрібно високий вакуум, на відміну від деревини, коли повітря переважно усувається через торці дерев'яного брусу, а для фанери, у зв'язку із специфікою розташування шпони, поверхня для вилучення повітря значно більша. Для прискорення просочення та зменшення часу перебування фанери, деревостружкової та деревоволокнистої плити під вакуумом і тиском було визначено доцільність у зменшенні в'язкості розчину антипірену шляхом підвищення його температури до необхідної температури. Крім цього, відпрацьовані конструктивні деталі власне касети, де містилася плита, так щоб усі сторони мали вільний доступ для просочення водним розчином антипірену. Принципова технологічна схема виготовлення захищеної фанери, деревостружкової та деревоволокнистої плити показана на рис. 5.2.

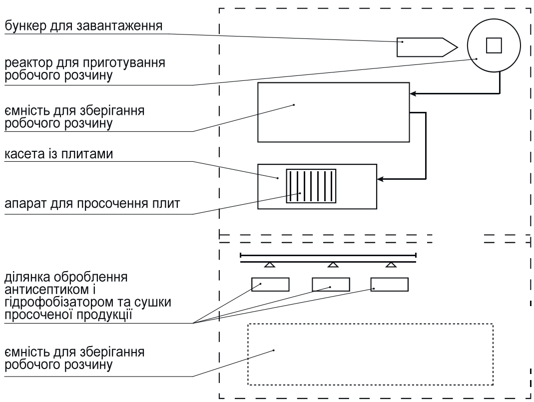


Рис. 5.2. Принципова технологічна схема захисту :

Процес виготовлення захищеної фанери, деревостружкової та деревоволокнистої плити проходить за такими стадіями:

1. Здійснення вхідного контролю якості фанери відповідно до нормативних документів на виріб та якості просочувальної композиції за [272].
2. Приготування робочого розчину антипірену густиною водного розчину 1180…1200 кг/м³ із температурою 45 ºС.
3. Завантаження касет із листами в просочувальну ванну з робочим розчином антипірену.
4. Процес просочення здійснюється при наступних операцій:
   - вакуумування ванни до залишкового тиску 0,015…0,012 МПа (після того, як повітря із фанери вийде, тиск досягає атмосферного).

Завершення процесу просочення реєструється зменшенням тиску до атмосферного.

На фото 5.2, 5.3 показано обладнання для виготовлення модифікованих матеріалів, а на фото 5.4 процес просочення пиломатеріалів.

Антипірована фанера, деревностружкова та деревноволокниста плита в капілярних порах має визначену кількість гігроскопічних солей, які під дією коливань вологості повітря здатні висолюватися на поверхню. Через певний час кристали солей збільшуються до таких розмірів, що, завдяки гравітаційним силам, обсипаються.

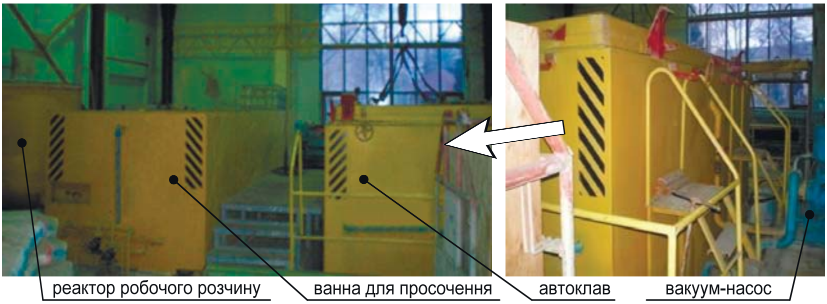


Фото 5.2. Обладнання для просочення фанери, ДВП та ДСП



Фото 5.3. Сушарка для просочених матеріалів




Фото 5.4.Процес просочення пиломатеріалів

Зменшення антипіренів призводить до зменшення ефективності вогнезахисту. До того ж фанера, деревостружкова та деревоволокниста плита, як і інші целюлозовмісні матеріали, піддається біоруйнуванню, а тому може зменшуватися термін її експлуатації. Щоб позбутися цих негативних явищ, після просочення антипіренами запропоновано її поверхню обробляти розчином антисептика – поліг ексаметиленгуанідинфосфатом. Адгезія полімерної плівки антисептика до поверхні зменшить, з одного боку, процес вимивання, а з іншого – процес біоруйнування.

Зменшення антипіренів призводить до зменшення ефективності вогнезахисту. До того ж фанера, деревостружкова та деревоволокниста плита, як і інші целюлозовмісні матеріали, піддається біоруйнуванню, а тому може зменшуватися термін її експлуатації. Щоб позбутися цих негативних явищ, після просочення антипіренами запропоновано її поверхню обробляти розчином антисептика – поліг ексаметиленгуанідинфосфатом. Адгезія полімерної плівки антисептика до поверхні зменшить, з одного боку, процес вимивання, а з іншого – процес біоруйнування.

4) Нанесення робочих розчинів модифікаторів на дерев’яні елементи горищних покриттів (крокви, лати)

При поверхневій обробці деревини для забезпечення I групи вогнезахисної ефективності витрати складають: робочого розчину антипірену 555,6 г/м^2 (в перерахунку на сухі речовини – 166,7 г/м^2) і робочого розчину антисептика відповідно 200 г/м^2 (в перерахунку на суху речовину 4,0 г/м^2) без урахувань технологічних витрат.

Для визначення загальних витрат антипірена та антисептика необхідно враховувати технологічні витрати, які залежать від конструкції виробу з деревини та способу нанесення робочих розчинів, так при застосуванні пульверизаторів витрата збільшується на 20...30 %, а малярських пензлів – на 3…5 %.

Робочі розчини сумішей ДСА наносяться у два етапи. На першому етапі наноситься розчин антипірену за 2 рази, на другому – розчин антисептика.

Розчин антипірену наноситься при температурі навколишнього середовища від 10 °С до 40 °С і відносній вологості повітря не більше 70% на дерев’яні елементи горищних покриттів.

Розчини наносяться методом розпилення або малярськими пензлями, валиками. Перерва між першим та другим нанесенням розчину антипірену становить не менше 2 годин.

Через 6 годин після нанесення останнього шару розчину антипірену наноситься розчин антисептика (з температурою не менше 10 °С).

Нанесення розчинів потрібно здійснювати рівномірно без пропусків, старанно просочувати щілини та місця з'єднання окремих деталей.

Контроль якості виконання робіт з захисного оброблення деревин

Якість виконання робіт з вогнезахисту визначається:

а) зовнішнім оглядом;
б) відповідністю фактичної витрати розрахункової;
в) експрес-методом.

1) Контроль якості виконаних робіт починають з візуального огляду обробленої поверхні виробів з деревини, коли вони досягли повітряно-сухого стану (зберігання постійної маси в часі).
2) Контроль кількості витраченого робочого розчину ДСА проводиться шляхом перевірки відповідності фактичної витрати до розрахункової (проектної). Розбіжність не повинна перевищувати 10%.
3) Оцінка якості захисної обробки таких матеріалів може бути здійснена за експрес – методом згідно з ГОСТ 30219 [64].

Для експрес-методу зрізають стружку (пробу) товщиною до 1 мм. Загальна кількість проб повинна бути не менше десяти. Проби повинні зрізатися, як правило, з різних місць поверхонь об'єкту.

Кожну пробу поміщають в полум'я сірника і витримують 15 секунд. Після цього сірник відсторонюють і визначають час самостійного горіння і тління. Поверхнева водозахисна обробка вважається якісною, якщо не менше 90% проб після видалення полум'я сірника не буде підтримувати самостійного горіння і тління.

Особливості сумішей ДСА полягають у наявності в них крім сольових антипіренів – полімерного антисептика, який виконує роль уповільнювача процесу вимивання.

Кожен рік необхідно перевірити відповідність умов експлуатації даного об'єкту зазначеним вимогам. Для цього відбирають 10 проб стружок товщиною до 1 мм згідно з ГОСТ 30219 [64] і за експрес-методом проводять випробування. Умови експлуатації захищеної деревини відповідають вимогам, якщо не менше 90% проб після видалення полум'я сірника не буде підтримувати самостійного горіння і тління.

При позитивному результаті можна зробити висновок, що даний об'єкт експлуатується за належних умов. При негативному результаті необхідно визначити причини порушення (недотримання) умов експлуатації.

Найбільш характерною причиною недотримання є підвищена вологість повітря на об'єкті (понад 85%) та попадання води на захищену поверхню деревини. Попадання води розчиняє полімерну плівку антисептика, змиває її з поверхні деревини та вимиває антипірен. При вологості повітря більше ніж 90% відбувається адсорбція води полімерною плівкою антисептика, яка поступово її розчиняє, перетворюючі суцільну плівку на мозаїчну. Тому плівка втрачає захисні можливості протидіяти висолюванню антипірену. В результаті чого зменшується ефективність вогнезахисту.

Вищезазначені негативні причини експлуатації об'єкта необхідно усунути.

Повторне захисне оброблення деревини

Повторне оброблення деревини сумішами модифікаторами необхідно проводити в наступних випадках:

1) після завершення терміну експлуатації (полімерна плівка антисептика втрачає свої захисні можливості, стає мозаїчною, пропускає воду до антипірену), що може привести до його висолювання;
2) негативний висновок експрес-методу;
3) при порушенні належних умов експлуатації об'єкта;
4) при прирізані захищених деталей на об'єктах будівництва.

Повторне обробляння необхідно проводити в теплу погоду, коли вологість повітря буде меншим за 60%. Спочатку наносять розчин антипірену з витратою його на 25...30% меншою ніж під час першої обробки. Через 8…10 годин наносять розчин антисептика з витратою, як і при першій обробці, 200 г/м².

5.1.2. Розроблення рекомендацій по застосуванню вогнестікої гідрофобізованої деревини та виробів. Одержані результати стосовно ефективності модифікування деревини дозволили обрати галузь застосування отриманих матеріалів. Дерев'яні вироби захищені сумішами ДСА призначені для експлуатації у внутрішніх будівельних конструкціях (умов служби I-VIII класу за ГОСТ 20022.2 [143]) з метою зниження їх горючості (займистості) та надання їм антисептичних властивостей, а у разі застосування ззовні – проводити оброблення гідрофобузувальними засобами.

За фізико-механічними та експлуатаційними показниками деталі деревини повинні відповідати нормам, які подано в табл. 5.5.

За будівельними нормами і правилами в залежності від функціонального призначення об'єктів вимагається застосування конструкцій з фанери з показниками низького водопоглинання, біоруйнування та горючості.

Рекомендації поширюються на деталі фанерних плит загального призначення (далі – деталі), які використовують для виготовлення перегородок, підлог, підвісних стель при ремонтно-оздоблювальних роботах, а також при виготовленні меблів, тощо і які відносяться до групи вогнестійких матеріалів згідно з ГОСТ 12.1.044 [140].

Таблиця 5.5

Фізико-механічні та експлуатаційні показники деревини

Назва показника та одиниця виміру	**Норма**
1. Масова частка захисних речовин, %, не менше	5,0
2. Водогопоглинання протягом 30 діб, %, не більше	30,0
3. Корозійна дія (швидкість корозії), г/($м^2$·годину),не більше	0,1
4. Ефективність вогнезахисту (ГОСТ 30219), група	ІА
5. Вогнестійкі властивості (ГОСТ 12.1.044):	
а) група горючості	важкогорючі
б) індекс розповсюдження полум’я, не більше	20
в) коефіцієнт димоутворення, $м^2·кг^{-1}$, не більше	500
г) показник токсичності продуктів горіння	помірно-небезпечні
6. Глибина просочення (згідно з ГОСТ 30219), мм, не менше	7,0

Примітка: деталі не повинні змінювати свій колір та текстуру в процесі експлуатації

Такі деталі виготовляють просоченням плит фанерних, що виготовлені за застосуванням водних розчинів антипіренів і антисептиків автоклавним методом.

При необхідності деталі фанерних плит можуть вироблятися з підвищеною атмосфера стійкістю (гідрофобністю).

Обов’язкові умови до якості продукції, що забезпечують їх нешкідливість або безпечність для життя, здоров’я людей і майна населення, охорони довкілля, повинні відповідати нормативній документації на їх виготовлення.

Деталі повинні відповідати вимогам технічних умов виготовлятися відповідно до технологічного регламенту, узгодженого в установленому порядку.

Вологість деталей повинна бути не більше 15,0%.

Деталі виготовляються у вигляді плит різної конфігурації та розмірів з товщиною від (5…10) мм до (11…30) мм. Розміри деталей, їх зовнішній вигляд повинні відповідати вимогам, наведеним у комплекті технологічної документації. Допустимі відхилення від розмірів деталей не повинні перевищувати ± 2,0 %.

За фізико-механічними та експлуатаційними показниками захищені вироби повинні відповідати нормам, які наведено у таблиці 5.5.

Вхідний контроль матеріалів проводять згідно з ГОСТ 24297 [272] у встановленому на підприємстві порядку, за п.п. 2 – 6 табл. 5.6.

Методи контролю

Відбір зразків для фізико-механічних випробувань – згідно з ГОСТ 9620 [273], експлуатаційних властивостей – згідно з ГОСТ 12.1.044 [140].

Основні розміри (довжину і ширину деталей) вимірюють вздовж взаємо перпендикулярних кромок металевою рулеткою або лінійкою.

Товщину плит вимірюють товщиноміром або іншими засобами вимірювальної техніки з похибкою 0,1 мм.

Вологість, вологовбирання і набухання деталей визначають згідно з ГОСТ 9621 [274].

Таблиця 5.6

Фізико-механічні та експлуатаційні показники захищеної фанери

Назва показника й одиниця виміру	Норма для плит товщиною, мм	
	5...10	**11...30**
1. Масова частка захисних речовин, %, не менше	5	5
2. Межа міцності при статичному згинанні вздовж волокон наружного шару, МПа, не менше	54,0	54,0
3. Межа міцності при сколюванні за клеєвим шаром, МПа, не менше	1,2	1,0
4. Вологопоглинання протягом 24 год, %, не більше	15,0	15,0
5. Набухання за товщиною, %, не більше	15,0	15,0
6. Питомий опір деревини висмикуванню шурупів, МПа, не менше:		
- з пласти	-	1,6
- з кромки	-	0,6
7. Вогнестійкі властивості:		
а) група горючості	важкогорючі	важкогорючі
б) індекс розповсюдження полум'я, не більше	20	20
в) коефіцієнт димоутворення, $м^2 \cdot кг^{-1}$, не більше	500	500
г) показник токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів	помірно-небезпечні	помірно-небезпечні
8. Глибина просочення, мм, не менше	3,0	3,0

Примітка: деталі не повинні змінювати свій колір та текстуру в процесі експлуатації

Масова частка захисних речовин, %, розраховують за формулою:

$$X = (\frac{m_1 - m_2}{m_1}) \cdot 100 \quad (5.1)$$

де m_1 – маса деталей після просочення, кг;
m_2 – маса деталей до просочення, кг.

Межу міцності при сколюванні за клеєним шаром визначають згідно з ГОСТ 9624 [252].

Межу міцності при статичному згинанні вздовж волокон зовнішнього шару визначають згідно з ГОСТ 9625 [251].

Вогнестійкі властивості – згідно з ГОСТ 12.1.044 [140].

Глибину просочування контролюють згідно з ГОСТ 30219 [64].

Колір та зміну текстури деталей контролюють візуально.

Транспортування та зберігання.

Деталі транспортують всіма видами транспорту в критих транспортних засобах відповідно до правил перевезення вантажів, що діють на даному виді транспорту. Деталі повинні зберігатися в закритих приміщеннях при температурі плюс 15 ºС та відносної вологості повітря не більше 80%.

Таким чином, з урахуванням результатів аналітичних досліджень та екологічних вимог щодо охорони довкілля обґрунтовано застосування модифікаторів для деревини (ДСА-1, ДСА-2, ДСА-У, ДСА-плюс, ДСА-люкс, ДСА-супер),

паперових та текстильних матеріалів (полігексаметиленгуанідинфосфат карбаміду (ФСГ-1) та поліфосфату амонію) та гідрофобізаторів "Сілол-А", "Сілол-АР". Створено способи та розроблено технології виготовлення модифікованих виробів з деревини, фанери, деревностружкової та деревноволокнистої плити із застосуванням сумішей ДСА-1, ДСА-2, ДСА-У, ДСА-плюс, ДСА-люкс, ДСА-супер, полігексаметиленгуанідинфосфат карбаміду, а саме метод просочення дерев'яних деталей і конструкцій в спеціальних ваннах і автоклавах шляхом зміни тиску (від від'ємного до надлишкового) та температури антипірену, поверхневе нанесення робочого розчину на дерев'яні елементи з наступним покриттям антисептиком та гідрофобізатором.

Розроблено рекомендації по застосуванню модифікованої деревини та фанери, яку виготовлено з застосуванням сумішей сульфатів і фосфатів амонію та антисептика і гідрофобізувальної суміші "Сілол-А", "Сілол-АР".

РОЗДІЛ 6
РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ПРАКТИЧНОЇ РЕАЛІЗАЦІЇ МЕТОДІВ ТА ЗАСОБІВ МОДИФІКУВАННЯ ВИРОБІВ З ДЕРЕВИНИ

Як зазначалося вище використання деревини, тканин, паперових виробів, які високочутливі до впливу високої температури та вогню, призводить до руйнування будівельних конструкцій [50].

Вирішення цієї проблеми є проведенням робіт з модифікування будівельних матеріалів, що дає можливість запобігти прогресуючому руйнуванню і виникненню та розповсюдженню надзвичайної ситуації, але й за умови її виникнення збільшить час на прийняття організаційних рішень на її ліквідацію.

6.1. Практична реалізація використання модифікованих виробів з деревини

6.1.1. Дослідження придатності модифікованої деревини для використання її на об'єктах підвищеної вологості та в умовах дії термічного впливу. Для практичної реалізації використання теоретичних та експериментальних досліджень випробуванням піддавалась деревина модифікована антипіренами, антисептиком та гідрофобізатором.

З метою отримання більш повної інформації щодо вогнестійкості деревини модифікованої сумішшю фосфатів та сульфатів амонію і антисептиком полігексаметиленгуанідін фосфат, проведено дослідження згідно з ДСТУ Б В.2.7-19 [148], як будівельного матеріалу. Дослідження проводились на зразках деревини із сосни розмірами 1000×190×30 мм з поглинанням маси сухих солей антипірена 58,2 кг/м^3 та 0,778 кг/м^3 антисептика. Під час проведення досліджень визначали температуру димових газів, тривалість самостійного горіння зразків, довжину пошкодження та втрату маси зразків (рис. 6.1).

В результаті досліджень (рис. 6.1) встановлено, що модифікована деревина відноситься до горючих будівельних матеріалів помірної горючості (Г2), а необроблену деревину класифіковано як будівельний матеріал підвищеної горючості (Г4). На фото 6.1 показано деревину після дії вогневого впливу.

Випробування з визначення групи поширення полум'я по поверхневим шарам підлоги та покрівель проводили на зразках розміром 1100 × 250 мм, товщиною 18 мм відповідно до методики визначення групи поширення полум'я будівельних матеріалів, яка наведена в ДСТУ Б В.2.7-19-95 (ГОСТ 30244-94) [148]. Під час проведення випробувань визначали: критичну поверхневу щільність теплового потоку та довжину пошкодженої поверхні зразка.

Результати випробовувань наведено в табл. 6.1. Процес дослідження приведено на фото 6.2.

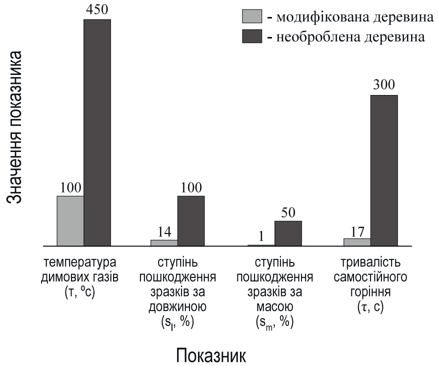


Рис. 6.1   Результати досліджень з визначення горючості деревини

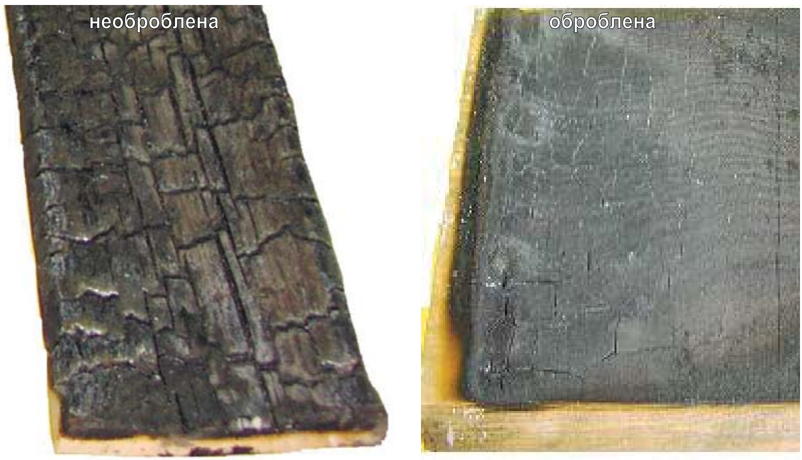


Фото 6.1 Деревина після дії вогневого впливу

Таблиця 6.1

Результати визначення групи поширення полум'я поверхнею деревини товщиною 18 мм згідно з ДСТУ Б В.2.7-19-95 (ГОСТ 30244-94)

Зразок	Довжина пошкодженої поверхні зразка, мм	Критична поверхнева щільність теплового потоку, кВт/м2	Група поширення полум'я
Деревина необроблена	702	4,0	РП4
Деревина модифікована	212	8,2	РП2



Фото 6.2 Процес дослідження поширення полум'я поверхнею деревини

За результатами дослідів зразки модифікованої деревини відносять до групи РП2 (локально поширюють полум'я поверхнею), а необроблені – до РП4 (значно поширюють полум'я поверхнею).

Проведено випробування на поширення полум'я поверхнею вертикально розташованих декоративно-оздоблювальних та облицювальних будівельних матеріалів у горизонтальному напрямку і їх класифікацію за групами поширення полум'я [150]. Даний стандарт застосовується для всіх однорідних та шаруватих горючих будівельних матеріалів за ДСТУ Б В.2.7-70-98 (ГОСТ 30444-97) [150], а також комбінацій із них, які використовують для оздоблювання та облицювання вертикальних поверхонь будівельних конструкцій.

Суть методу полягає у виявлені значення величини теплового потоку, при якому припиняється поширення полум'я поверхнею, і теплоти стійкого горіння зразка під час дії на нього джерела запалювання та променистого теплового потоку.

Результати випробувань висвітлено в табл. 6.2, 6.3.

Випробуванням піддавалися зразки розміром 800 × 155 мм, товщиною 5 мм, у тому числі модифікованої з поглинанням маси сухих солей антипірена 58,2 кг/м^3 та 0,778 кг/м^3 антисептика та додатково гідрофобізувальним покриттям "Сілол" з витратою 0,05 кг/м^2. Дослідження довели, що зразки необробленої деревини можна віднести до групи РПв4, модифікованої – до групи РПв3 (повільно поширюють полум'я) (фото 6.3).

Таблиця 6.2

Час проходження фронтом полум'я контрольних точок

Зразок деревини	**Величина**	**Відстань від краю зразка, мм**											
		50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
	Щільність теплового потоку, кВт/м^2	50,7	48,9	47,3	42,8	38,3	31,0	23,8	18,4	13,0	9,5	6,3	4,2
необроблений	Час проходження фронтом полум'я контрольних точок, с	8	13	17	20	23	26	32	38	44	49	57	65
модифікований		24	30	42	67	129	192	246	-	-	-	-	-
модифікований, гідрофобізований		26	31	42	68	130	188	242	-	-	-	-	-

Таблиця 6.3

Результати визначення групи поширення полум'я поверхнею вертикально розташованих будівельних матеріалів у горизонтальному напрямку зразків згідно ДСТУ Б В.2.7-70-98 (ГОСТ 30444-97)

Зразок деревини	Час займання зразка, с	Довжина поширення полум'я поверхнею зразка, мм	Теплота стійкого горіння, МДж/м^2	Критична поверхнева щільність теплового потоку, кВт/м^2
еоброблений	8	600	1,3	6,8
модифікований	24	350	4,2	23,8
модифікований та оброблений покриттям "Сілол"	26	350	4,0	21,2



Фото 6.3 Процес дослідження поширення полум'я поверхнею деревини у горизонтальному напряму

Таким чином, встановлено, що деревина, яка модифікована антипіренами та антисептиками та гідрофобізована відноситься до важкогорючих матеріалів, які повільно поширюють полум'я по поверхні.

Отримані результати були впроваджені під час модифікування дерев'яних конструкцій градирень, виробничих приміщень та складів зберігання хімікатів.

6.1.2. Дослідження придатності використання композиції для поверхневого модифікування волокнистих матеріалів.

Випробування з визначення групи горючості плит із паперових матеріалів, що використовуються для внутрішнього облаштування приміщень проводили згідно з 4.3 ГОСТ 12.1.044 [140]. Результати випробувань наведено у таблиці (табл. 6.4).

Згідно з ГОСТ 12.1.044 [140] необроблені зразки паперових матеріалів відносяться до горючих легкозаймистих матеріалів, оброблені зразки – за умови поглинання просочувальної композиції в перерахунку на безводну речовину 22,1 кг/м^3 відносяться до важкозаймистих матеріалів.

Таблиця 6.4

Результати випробувань

№ зразка, що випробовується		1	2	3
Температура реакційної камери до введення зразка t_0, °С		199	196	198
Максимальна температура газоподібних продуктів горіння tmax, °С		256	236	248
Час проведення випробувань t, с		300	300	300
Маса зразка, г	До оброблення, m_0	32,70	33,28	33,03
	Після оброблення просочувальною композицією, m	49,05	49,92	49,54
	Після випробувань, m_2	41,6	43,4	42,6
Поглинання маси сухих солей R, кг/$м_3$		75,69	77,03	76,43
Втрата маси зразка Δm, %		15,2	13,0	14,0

Для визначення вогнезахисних властивостей отриманих тепло- і звукоізоляційних плит проведено дослідження групи горючості зразків товщиною 10 та 20 мм згідно з ГОСТ 12.1.044 [140], а також зразків стандартної деревоволокнистої плити товщиною 5 мм (рис. 6.2).

Як зазначено в ГОСТ 12.1.044 [140] при класифікації матеріалів, просочених негорючими сумішами або з нанесеними на них вогнезахисними покриттями, використовують тільки показник Δt_{max}. Результати досліджень із визначення втрати маси зразків та приросту максимальної температури газоподібних продуктів горіння стандартної деревоволокнистої плити та модифікованої тепло- і звукоізоляційної деревоволокнистої плити наведено на рис. 6.2 та фото 6.4. Відповідно, за приростом максимальної температури газоподібних продуктів горіння, зразки отриманої вогнезахищеної тепло- і звукоізоляційної деревоволокнистої плити згідно з ГОСТ 12.1.044 [140] характеризують як важкогорючі матеріали, а стандартна деревоволокниста плита – горюча, середньої займистості.

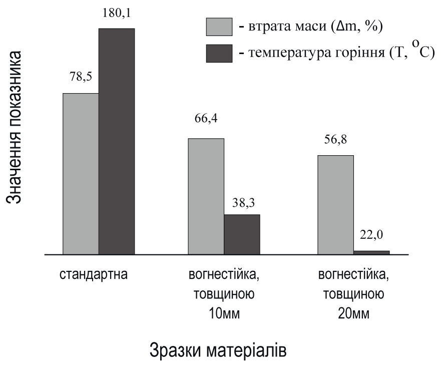


Рис. 6.2 Результати визначення приросту максимальної температури газоподібних продуктів горіння та втрати маси зразків стандартної та вогнестійкої тепло- і звукоізоляційної деревоволокнистої плити

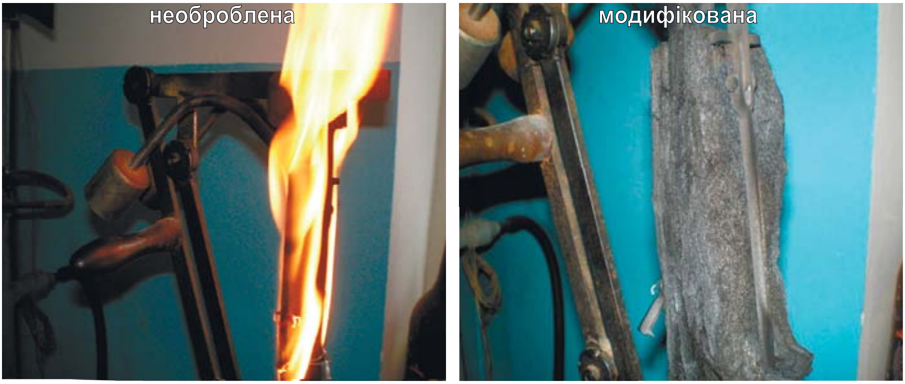


Фото 6.4 Горіння стандартної і модифікованої тепло- і звукоізоляційної деревоволокнистої плити

Найвагомішими для експлуатації спученої дерево-волокнистої плити є такі фізико-технічні показники, як нормальний коефіцієнт звукопоглинання та теплопровідність. Визначення цих показників проводилось у відділі будівельної фізики та ресурсозбереження Державного науково-дослідного інституту будівельних конструкцій.

Визначення нормального коефіцієнту звукопоглинання проводили згідно з ГОСТ 16297 [275] на зразках стандартної та тепло- і звукоізоляційної деревоволокнистих плит. На рис. 6.3 наведено залежність нормального коефіцієнта звукопоглинання від частоти коливань зразків деревоволокнистих плит для різних діапазонів.

Результати акустичних випробувань (рис. 6.3) показали, що для деревоволокнистих плит величина нормального коефіцієнта звукопоглинання становить від 0,09 до 0,19, а для модифікованих деревоволокнистих плит величина нормального коефіцієнта звукопоглинання становить відповідно:

- у низькочастотному діапазоні (100...315 Гц) – 0,19...0,21;
- у середньочастотному діапазоні (400...1250 Гц) – 0,22...0,27;
- у високочастотному діапазоні (1600...8000 Гц) – 0,28...0,57.

Згідно з ГОСТ 23499 [276] звукопоглинальні властивості матеріалів характеризуються середньоарифметичним ревербераційним коефіцієнтом звукопоглинання (α) в кожному із трьох діапазонів частот. При цьому, в залежності від величини середньоарифметичного ревербераційного коефіцієнта звукопоглинання (α) в кожному із вказаних діапазонів, звукопоглинальні матеріали відносяться до одного із трьох класів:

до класу 1 – при $\alpha > 0,8$;
до класу 2 – при $\alpha = 0,4\ldots0,8$;
до класу 3 – при $\alpha = 0,2\ldots0,4$.

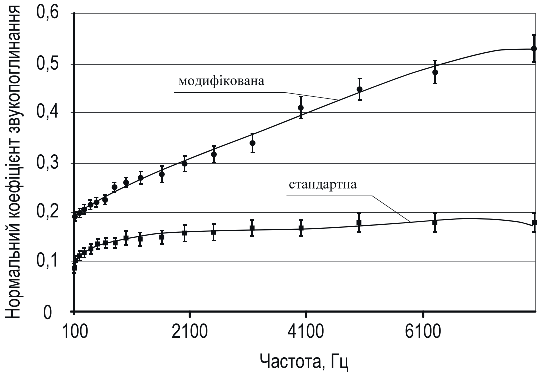


Рис. 6.3 Залежність нормального коефіцієнта звукопоглинання від частоти коливань для зразків стандартної та модифікованої тепло- і звукоізоляційної деревоволокнистих плит

Необхідно відзначити, що величини реверберaційного коефіцієнту звукопоглинання того чи іншого матеріалу, як правило, дещо більші ніж величини нормального коефіцієнту звукопоглинання. Разом з тим, з метою орієнтовної оцінки звукопоглинальних властивостей випробуваних зразків визначено приналежність даного матеріалу до того чи іншого класу за величинами середньоарифметичного нормального коефіцієнта звукопоглинання в діапазоні частот:

- величина середньоарифметичного нормального коефіцієнта звукопоглинання випробуваних зразків вогнезахищених деревоволокнистих плит в низькочастотному діапазоні становить 0,21 і за класифікацією [276] відноситься в даному частотному діапазоні до звукопоглинальних матеріалів класу 3;
- величина середньоарифметичного нормального коефіцієнта звукопоглинання випробуваних зразків вогнезахищених деревоволокнистих плит в середньочастотному діапазоні становить 0,25 і за класифікацією [276] відноситься в даному частотному діапазоні до звукопоглинальних матеріалів класу 3;
- величина середньоарифметичного нормального коефіцієнта звукопоглинання випробуваних зразків вогнезахищених деревоволокнистих плит в високочастотному діапазоні становить 0,42 і за класифікацією [276] відноситься в даному частотному діапазоні до звукопоглинальних матеріалів класу 2.

Зразки деревоволокнистих плит не відносяться до звукопоглинальних матеріалів за класифікацією [276].

Визначення теплофізичних показників деревоволокнистих плит (густина, теплопровідність у сухому стані) проводили з ДСТУ Б В.2.7-105-2000

(ГОСТ 7076-99) [277]. Нормативні значення густини, теплопровідності в сухому стані вологості матеріалу за умов А і Б, а також теплопровідності за цих умов наведено в табл. 6.5, 6.6 (додаток Л, ДБН В.2.6-31:2006 [278]).

Як свідчать результати випробувань, зразки модифікованих тепло-звукоізоляційних деревоволокнистих плит, мають значно кращі показники якості ніж стандартної, а саме вони відносяться до важкогорючих матеріалів, і до того ж вони мають кращі показники тепло-звукоізоляційних властивостей.

Таблиця 6.5

Нормативні значення теплофізичних параметрів деревоволокнистих плит (додаток Л, ДБН В.2.6-31:2006)

Характеристика в сухому стані		**Розрахунковий вміст вологи в умовах експлуатації w, %**		**Розрахункова теплопровідність λ, Вт/(м·К), не більше в умовах експлуатації**	
Густина ρ_0, кг/м^3	Теплопровідність λ_0, Вт/(м·К) не більше	А	Б	А	Б
200	0,06	10	12	0,07	0,08
400	0,08	10	12	0,11	0,13
600	0,11	10	12	0,13	0,16

Таблиця 6.6

Результати випробувань теплотехнічних показників вогнезахищених деревоволокнистих плит

Показник	**Значення показника для деревоволокнистих плит**	
	необроблених	модифікованих
Густина, кг/м^3	824	457
Початкова вологість, %	10,3	11,9
Теплопровідність у вологому стані, Вт/(м·°С)	0,184	0,078
Теплопровідність у сухому стані, Вт/(м·°С)	0,148	0,062

Таку тепло-звукоізоляційну деревоволокнисту плиту можна використовувати як у будівництві так і в інших галузях народного господарства.

Отримані результати були впроваджені під час виготовлення дослідної партії вогнебіозахищених паперових теплозвукоизоляційних будівельних матеріалів.

6.2 Дослідження умов захисту дерев’яних конструкцій для зберігання вибухонебезпечних виробів

Відповідно до проблеми підвищення вогнебіостійкості спецконструкцій зберігання горючих та вибухових виробів шляхом оброблення матеріалів модифікаторами призводить до гальмування процесів термічної та біологічної деструкції, зниження водостійкості і послідуючого прогресуючого руйнування [279-285].

Для встановлення придатності використання модифікованої деревини у виробництві спеціальних конструкцій постає проблема у визначенні ефективності застосування, у зв'язку з чим розроблено робочу методику.

Суть методу випробувань полягає у оцінюванні вогнестійкого виробу протистояти дії полум'я та визначенні зміни оціночних показників в результаті "термічної дії".

Критерієм визначення ефективності захисту є відповідність значення показника втрати маси зразка, яка повинна становити не більше 10 %, а також температури, отриманого по закінченню випробувань, значенню, що відповідає температурі меншій за температуру займання або самозаймання виробу та відсутність прогоряння матеріалу (обвуглювання внутрішньої поверхні), втрати механічної цілісності.

Для проведення випробувань було взято окремі зразки тари для зберігання вибухонебезпечних виробів, яку виготовлено з деревини. Зразки тари було оброблено захисними засобами: ДСА-2, вогнезахисним покриттям "Фенікс - ДП" та "Фенікс - ДБ".

На зразок тари встановлювали термопари, які підєднували до блоку вимірювання, а також піропатрони. Під тару встановлюють металеве деко для пального та заливали відповідну кількість бензину А-76 в розрахунку на площу тари. Підпалювали бензин і зразок тари витримуювали в полум'ї пального протягом часу вигоряння бензину та до відсутності самостійного горіння і тління. Контролювали температуру на внутрішніх поверхнях тари та час спрацювання піропатронів. Визначали втрату масу зразка після термічної дії.

На першому етапі випробуванням піддавались невогнезахищений зразок тари, для зберігання стрілецьких набоїв. На рис. 6.4 приведено значення температури на внутрішніх поверхнях зразків тари.

Результати випробувань необробленого зразка показали наступне: після вигоряння пального зразок продовжував горіти до втрати цілосності, максимальна температура сягала понад 800 ºС, піропатрони спрацювали після 160 с термічної дії на зразок.

Для зразка вогнезахищеного просочувальною композицією ДСА-2 та покриттями "Фенікс - ДП" і "Фенікс - ДБ", встановлено відсутність остаточного горіння, прогоряння зразка, а температура на внутрішніх стінках не перевищувала 140 ºС, що недостатньо для спрацювання піропатронів.

В таблиці 6.7 приведено результати втрати маси зразків тари.

У результаті проведених випробувань встановлено:

- необроблений зразок тари здатний до займання та поширення полум'я поверхнею, що призводить руйнування конструкції;
- захищені зразки тари не здатні до займання та поширення полум'я поверхнею, і здатні витримати термічний вплив, який не призводить руйнування конструкції.

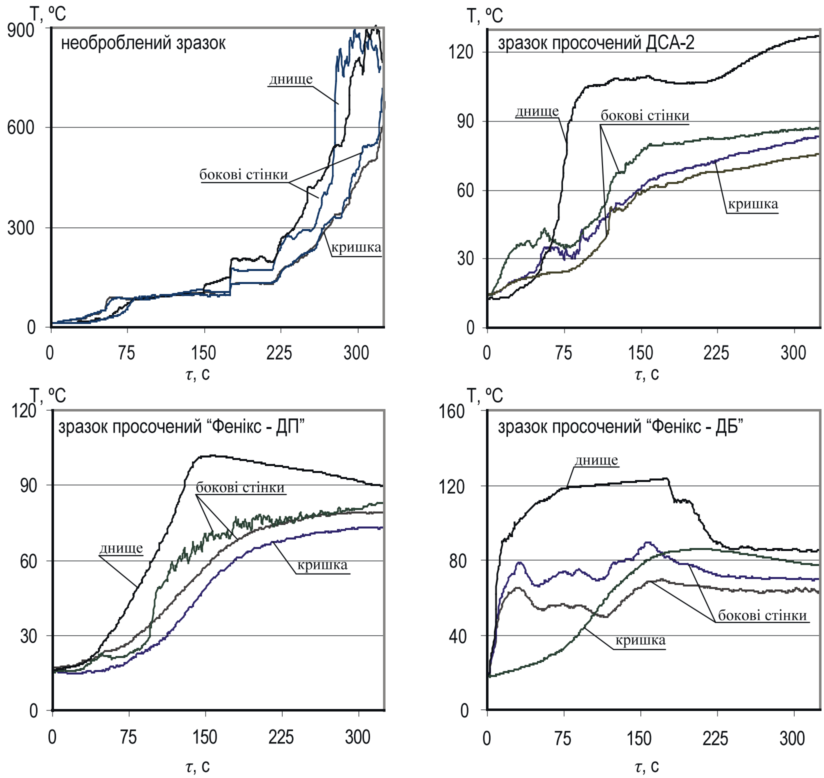


Рис. 6.4 Результати вимірювання температури на внутрішніх поверхнях зразків тари для зберігання стрілецьких набоїв, звичайного і вогнезахищеного

Таблиця 6.7

Результати визначення втрати маси зразків тари

Зразок для випробувань модифікований	Маса зразка, кг		Втрата маси зразка Δ m, %
	До випробувань	Після випробувань	
необроблений	4,0	1,1	72,5
засобом ДСА-2	5,0	4,51	9,8
покриттям "Фенікс - ДП"	4,35	4,2	3,5
покриттям "Фенікс - ДБ"	4,55	4,4	3,4

З метою більш досконалого вивчення механізму захисту тари від термічного впливу проведено полігонні випробування фрагментів штабелів [279]. У таблиці 6.8 приведено результати досліджень під час термічної дії на модельні штабелі, на фото 6.5 – 6.8 вид зразків після термічного впливу.

Таблиця 6.8

Результати випробувань часу спрацювання піропатронів під час термічної дії на модельні штабелі

Оброблений зразок штабелю тари для випробувань	Час вигоряння пального, с	Час самостійного горіння, с
необроблена	598	2700
покриттям “Фенікс - ДБ”	601	загоряння відсутнє
покриттям “Фенікс - ДП”	595	загоряння відсутнє
просочений засобом ДСА-2	600	загоряння відсутнє



Фото 6.5 Руйнування конструкції модельного штабелю необробленої укупорки для 122 мм пострілів з уламково-фугасним снарядом



Фото 6.6 Затухання модельного штабелю укупорки для 122 мм пострілів з уламково-фугасним снарядом, яку вогнезахищено покриттям “Фенікс ДБ”



Фото 6.7 Затухання модельного штабелю укупорки для 122 мм пострілів з уламково-фугасним снарядом, яку вогнезахищено покриттям “Фенікс ДП”



Фото 6.8 Затухання модельного штабелю укупорки для 122 мм пострілів з уламково-фугасним снарядом, яку вогнезахищено просочувальною сумішшю ДСА-2

В результаті проведених випробувань встановлено:

- для необробленого модельного штабелю, після вигоряння пального штабель загорівся, що призвело після 930 с до прогорання дерев'яної стінки та в подальшому до руйнування конструкції штабелю;
- для захищеного модельного штабелю, було встановлено відсутність займання та прогоряння деревини.

Таким чином, у результаті проведених випробувань встановлено, що вогнезахищена тара для зберігання горючих та вибухонебезпечних виробів не здатна до займання та поширення полум'я поверхнею, може витримати термічний вплив, який не призводить до руйнування конструкції.

6.3. Рекомендації щодо застосування засобів та методів модифікування деревини

6.3.1. Екологічні аспекти застосування модифікаторів для захисту будівельних конструкцій з деревини. Під час експлуатації модифікованої деревини антипірени захисних засобів через короткий проміжок часу мігрують разом із вологою до поверхні деревини, утворюючи аерогелі, і обсипаються з неї під впливом навколишньої атмосфери у вигляді аерозолів, що є основною причиною поступової втрати захисних властивостей. До того ж, засоби, у складі яких наявні шкідливі речовини, є небезпечними для навколишнього середовища.

Враховуючи вищевикладене необхідно переглянути положення чинного стандарту ГОСТ 28815–96 в частині вимог безпеки та охорони довкілля з урахуванням того факту, що у процесі експлуатації захищених виробів з деревини (будівельних конструкцій) під впливом змінних кліматичних факторів можуть утворюватися шкідливі аерозолі, які містять компоненти захисного препарату.

При використанні модифікаторів для деревини необхідно враховувати їх вплив на навколишнє середовище, що є однією з основних задач, на яку не звертають належної уваги виробники цих засобів. У березні 2004 року у Комітеті з питань гігієнічного регламентування МОЗ України відбулася спільна нарада з питання визначення вимог до захисних засобів деревини. В рішенні наради було звернуто особливу увагу на неможливість використання шкідливих речовин I та II класів небезпеки, які здатні утворювати аерозоль в приміщеннях, де використовується модифікована деревина, та під час токсиколого-гігієнічної оцінки враховувати можливості утворення аерогелю та аерозолю препаратів захисної обробки деревини. Враховуючи вищевикладене, проведено дослідження та переглянуто положення чинного стандарту ГОСТ 28815–96 [141] в частині вимог безпеки й охорони довкілля з урахуванням того факту, що в процесі експлуатації захищених виробів із деревини (будівельних конструкцій), під впливом змінних кліматичних факторів, можуть утворюватися шкідливі аерозолі, які містять компоненти захисного препарату. Висновки наради полягли в основу створення

Національного стандарту “Вогнезахисні водні речовини для деревини. Загальні вимоги і методи випробувань”.

Необхідно зазначити, що деревина захищається від термічного розкладу не водними речовинами, а самою речовиною. Вода використовується як розчинник для просочування деревини і після оброблення випаровується. Під час експлуатації з модифікованої деревини антипірени захисних засобів через короткий проміжок часу мігрують разом з вологою до поверхні, утворюючи спочатку аерогель, який під впливом навколишньої атмосфери здатний утворювати аерозоль, що є головною причиною вимивання антипіренів і послаблення вогнезахисних властивостей.

З урахуванням результатів аналітичних досліджень було встановлено перелік нормативних документів та методик випробувань, які необхідно відкоригувати або розробити в зв’язку з наданням чинності розроблюваному стандарту.

Враховуючи вищевикладене стандарт ГОСТ 28815-96 [141] потребує змін по деяких принципових позиціях, а саме, необхідно переглянути положення чинного стандарту в частині вимог безпеки та охорони довкілля з урахуванням того факту, що у процесі експлуатації захищених виробів з деревини (будівельних конструкцій) під впливом змінних кліматичних факторів можуть утворюватися шкідливі аерозолі, які містять компоненти захисного препарату.

Крім того, деякі розділи ГОСТ 30219-95 “*Древесина огнезащищенная. Общие технические требования. Методы испытаний. Транспортирование и хранение*” [64] потребують доопрацювання:

- в п. 3.5.10 необхідно врахувати, що модифікована деревина часто експлуатується у контакті з кольоровими металами і може спричинювати їх корозію, навіть у тому випадку, коли вогнезахисний засіб не є агресивним до чорних металів; тому необхідно розробити методику оцінки корозійної дії в умовах контакту захищеної деревини з кольоровими металами;
- необхідно ввести показник тривалості ефективного захисту деревини та розробити методику його визначення.

Враховуючи вимоги до порядку розроблення та побудови, викладення, оформлення і змісту стандартів було розроблено ДСТУ “*Речовини вогнезахисні водні для деревини. Загальні технічні вимоги та методи випробувань*” [152], в якому враховані вимоги щодо охорони навколишнього середовища, а саме застосування речовин III та IV класів небезпечності за ГОСТ 12.1.007 [159].

6.3.2. Застосування засобів та методів модифікування деревини. Відповідно до директиви 89/106/ЕЕС основна вимога щодо загрози виникнення пожежі: “Будівельні вироби проектуються і виконуються так, щоб у разі виникнення пожежі несуча здатність конструкції забезпечувалась протягом встановленого проміжку часу…”.

Одним із шляхів підвищення несучої здатності целюлозовмісних матеріалів є просочення виробів водними та неводними розчинами антипіренів, антисептиків

та гідрофобізаторів. Після видалення розчинників з поверхні, на глибині 2…5 мм в структурі деревини залишались антипірени (амонійні солі фосфорної, сірчаної кислот, бура, борна кислота тощо). Ефективність антипіренів та антисептиків для конкретного матеріалу визначається рівнем їх захисної здатності і обумовлюється:

- розкладом антипіренів під дією температури з поглинанням тепла та виділенням негорючих газів;
- зміною направлення розкладу деревини в сторону утворення негорючих газів і коксового залишку;
- гальмування окислення в газовій і конденсованій фазі;
- утворенням на поверхні деревини теплозахисного шару коксу,
- запобіганням проникнення в об'єм матеріалу руйнівних грибів.

Другий шлях модифікування деревини та виробів з неї полягає в тому, що на її поверхню наносять захисне покриття, яке на певний час перешкоджає доступу теплоти до деревини. Більш ефективними вогнезахисними покриттями є такі, що спучуються, утворюючи бар'єр для теплопровідності.

Найпростішим способом оброблення деревини є просочення її антипіренами, що поділяється на поверхневе і глибоке. Способи просочення наведені в ГОСТ 20022.6-93 [82] та ГОСТ 30219-95 [64]. Поверхневе просочення деревини передбачає два типи оброблення, а саме: багаторазове нанесення захисного засобу на поверхню без просушування між інтервалами та з просушуванням. До поверхневого оброблення деревини захисними речовинами відносять: поверхневе просочування антипіренами, вимочування, фарбування і тинькування. Лише частина методів поверхневого оброблення достатня для захисту тари від атмосферного впливу, а тому використання цих методів може бути доцільне при зберіганні тари як всередині так і ззовні приміщень, за умови, якщо захисні засоби будуть забезпечувати І групи захисної ефективності та з врахуванням їх захисту від атмосферного впливу [283-285].

Глибоким просоченням можна перевести деревину до групи біостійких важкогорючих матеріалів за умови поглинання антипіренів загальною масою 60…85 кг/м^2 в перерахунку на суху речовину. Практична реалізація цих методів вимагає тривалого часу на оброблення та сушіння деревини так і наявності спеціального обладнання для створення або відносно глибокого вакууму, або глибокого надлишкового тиску. Застосування вогнезахисту способом глибокого просочення доцільно на етапі виготовлення пиломатеріалів тари при умові подальшої її експлуатації та зберігання всередині приміщень, а при захисту від атмосферного впливу і ззовні.

Поширення застосування просочувальних сумішей для модифікування деревини зумовлене тим, що багато питань захисту деревини від впливу вогню і біологічних руйнувань пов'язані між собою. Дійсно, в обох випадках деревину захищають хімічними речовинами із застосуванням тих самих способів просочування й устаткування.

Широке застосування для модифікування деревини останнім часом набули захисні покриття, які поділяються на ті що спучуються під дією теплового імпульсу і такі що не спучуються.

Механізм захисного ефекту покриття, що спучується, полягає у тому, що під час нагрівання утворюється пінний шар з частково обвуглених полімерних смол, який спучується внаслідок утворення газоподібних продуктів. Утворений шар забезпечує теплоізоляцію конструкції, що захищається, перешкоджаючи її прогріванню до температури розкладу.

Механізм дії захисних покриттів, що не спучуються, полягає у створенні на поверхні деревини, під час дії на них полум'я, шару деревного вугілля, що вповільнює процес подальшого горіння деревини. Цей шар створюється завдяки антипіренам, що входять до складу покриттів і дифузії антипірену у поверхневий шар деревини при нанесенні покриття.

Слід зазначити, що у разі застосування деяких просочувальних засобів та покриттів допускається додаткова обробка захищених поверхонь фарбами і емалями з метою захисту від вологи і надання поверхні декоративного вигляду. Марки фарб і емалей повинні бути вказані в технологічних регламентах на засіб вогнезахисту, який застосовується.

Використання атмосферостійких захисних покриттів доцільне при умові експлуатації під навісами відкритих майданчиків, а також у приміщеннях з підвищеною вологістю. Нанесення таких вогнезахисних засобів проводиться на готові вироби.

Отже, можна зробити висновок, що вибір способу захисту дерев'яних конструкцій та захисних засобів залежить від умов зберігання та захисної ефективності модифікаторів.

Розрахунок на вогнестійкість конструктивних систем має враховувати поведінку конструктивної системи за підвищених температур, можливий вплив тепла та сприятливі впливи активних систем вогнезахисту, враховуючи невизначеності, що пов'язані з цими трьома особливостями та важливістю конструктивної системи (наслідки руйнування).

Встановлені вимоги до механічного опору під час пожежі, конструкції мають проектуватися та виготовлятися так, щоб вони зберігали несучу здатність протягом вогневого впливу, а тому обвуглювання враховується для всіх дерев'яних поверхонь, поверхонь деревинних панелей, що безпосередньо зазнають вогневого впливу, та, якщо необхідно, для поверхонь, що спочатку були захищені від вогневого впливу, та обвуглилися протягом відповідного часу пожежі.

Так для поверхонь, захищених вогнезахисними покриттями, іншими захисними матеріалами або конструктивними елементами, необхідно враховувати, що:

- початок обвуглювання затримується до певного часу;
- обвуглювання може починатися до руйнування вогнезахисту зі швидкістю обвуглювання нижчою ніж та, що наведена в у нормативних документах, до настання часу руйнування вогнезахисту.

Вищенаведені вимоги були враховані під час побудови ДСТУ-Н-П Б В.2.6.157:2010 Конструкції будівель і споруд. Проектування дерев'яних конструкцій. Частина 1 – 2. Загальні положення. Розрахунок конструкцій на вогнестійкість (EN 1995-1-2:2004, MOD) [286].

6.3.3. Вимоги до застосування модифікаторів для оброблення дерев'яних конструкцій. В залежності від здатності розчинятися захисні засоби поділяють на водорозчинні та розчинні в органічних розчинниках. Перевагами водорозчинних засобів є відсутність потреби у використанні летючих, легкозаймистих розчинників, їх висока захисна ефективність та простота процесу обробки. З іншого боку, водорозчинні захисні засоби мають ряд недоліків таких як: легка здатність до вимивання при дії води, гігроскопічність, вплив на міцність матеріалу при підвищених температурах і дії сонячного світла, міграція солей і утворення знебарвлень на поверхні в умовах перемінних вологості повітря і температури, негативний вплив на фарби. Захисні засоби, що розчиняються в органічних розчинниках здебільшого можна використовувати як в середині приміщень, так і назовні, оскільки склад таких засобів є полімерним і після висихання не розмивається водою [283, 285, 287].

За стійкістю до вимивання розрізняють захисні засоби: що легко вимиваються, що вимиваються, що важко вимиваються і на ті, що не вимиваються. Коротка технологічна характеристика захисних засобів деревини, що використовується наведена у ГОСТ 20022.2-80 [143]. Здатність до вимивання визначається структурою поверхні, на яку наноситься захисний засіб, глибиною просочення, хімічним складом та фізичною структурою оброблюваного матеріалу. Найбільш універсальним є захисні засоби, що важковимиваються та не вимиваються, оскільки можуть використовуватися для обробки дерев'яних конструкцій як всередині, так і зовні приміщень (ДСА з гідрофобізатором, Фенікс ДП, Фенікс ДБ та ін.).

Захисні засоби діють в декілька способів:

- утворення обвугленого шару;
- перетворенням значної кількості летких негорючих газів, такі, як азот, водяна пара та діоксид вуглецю;
- створення бар'єра зі спученої піни на поверхні.

Необхідно відзначити, що деякі захисні покриття, ефективні проти впливу вогню, під час нагрівання виділяють значну кількість токсичних газів.

Застосування захисних просочувальних сумішей доцільне на стадії виготовлення дерев'яних конструкцій. Для захисту дерев'яних конструкцій, що вже експлуатується, рекомендуються використовувати покриття. Всі вищенаведені захисні засоби (таблиця 6.9) можливо застосовувати для оброблення дерев'яних конструкцій в умовах її зберігання всередині приміщень.

В умовах зберігання на відкритих майданчиках під навісами можливо використовувати оброблення просочувальною сумішшю ДСА-2 з наступним покривом атмосферостійкими фарбами та гідрофобізатором "Сілол".

Таблиця 6.9

Перелік захисних засобів, які доцільно застосовувати для модифікування дерев'яних конструкцій

Найменування засобу	Придатна до застосування	Група вогнезах. ефективності
Просочувальна суміш ДСА-1	Для поверхневої вогнебіозахисної обробки деревини. Володіє антисептичними властивостями. Придатна для застосування в умовах служби I-VIII класу за ГОСТ 20022.2. Просочувальна суміш важко вимивається з деревини. Термін експлуатації обробленої деревини – 3 роки, при застосуванні гідрофобізаторів "Сілол" – більше 15 років. Витрата робочого розчину антипірену – 555,6 г/м^2, а робочого розчину антисептика – 200 г/м^2.	1
Просочувальна суміш ДСА-2	Те ж саме. Витрата робочого розчину антипірену при поверхневій обробці – 555,6 г/м^2, а робочого розчину антисептика – 400 г/м^2.	1
Просочувальна суміш ДСА-Плюс	Витрата робочого розчину антипірену при поверхневій обробці – 550,0 г/м^2, а робочого розчину антисептика – 200 г/м^2.	1
Просочувальна суміш ДСА-Люкс	Витрата робочого розчину антипірену при поверхневій обробці – 550,0 г/м^2, а робочого розчину антисептика – 200 г/м^2.	1
Просочувальна суміш ДСА-Супер	Витрата робочого розчину антипірену при поверхневій обробці – 500,0 г/м^2, а робочого розчину антисептика – 200 г/м^2.	1

6.3.4. Виконання робіт з модифікування дерев'яних конструкцій. Роботи з модифікування дерев'яних конструкцій повинні виконуватися кваліфікованими спеціалістами, які пройшли відповідну підготовку та знають необхідне обладнання і нормативно-технічну документацію.

Захисні засоби наносять відповідно до нормативних документів, які є на відповідні речовини. Допускається нанесення захисних речовин щіткою для фарбування, валиком або агрегатом безповітряного розпилення.

Робота з оброблення деревяних конструкцій включає операції: підготовка поверхні, нанесення модифікатора, сушка, контроль якості оброблення.

Підготовка поверхні для захисту включає очищення від пилу та бруду. В залежності від способу захисту деревини фарба видаляється або очищається від нашарувань.

При нанесенні захисної речовини агрегатом безповітряного розпилення необхідно досягати повного змочування поверхні та не допускати пропусків. Просушування обробленої виробів проводять на відкритому повітрі або у добре вентильованому приміщені.

Порядок утримання захисного оброблення дерев'яних конструкцій.

Кожен рік необхідно перевіряти відповідність умов експлуатації даного об'єкту зазначеним вимогам.

В разі виявлення пошкоджень захисного оброблення, необхідно провести повторне або відремонтувати пошкоджені частки згідно з технологічним регламентом на засіб захисту.

Заміна захисного або повторне оброблення дерев'яних конструкцій.

Повторне захисне оброблення дерев'яних конструкцій захисними засобами необхідно проводити в наступних випадках:

1) після завершення терміну експлуатації;

2) негативний висновок експрес-методу;

3) при порушенні належних умов експлуатації об'єкта.

Контроль якості виконання робіт з захисного оброблення дерев'яних конструкцій.

Якість виконання робіт з захисту визначається:

а) зовнішнім оглядом;

б) експрес-методом.

Випробуванням піддаються: зразки деревини, які просочені розчинами вогнебіозахисних речовин або захищено шаром вогнезахисного покриття.

Контроль якості виконаних робіт починається з візуального огляду обробленої поверхні виробів, коли вони досягли повітряно-сухого стану (зберігання постійної маси в часі).

Оцінка якості захисного оброблення матеріалів може бути здійснена за експрес – методом.

Сутність експрес-випробувань полягає у визначенні показників якості вогнезахисту, що регламентуються нормативно-технічною документації на дані засоби вогнезахисту. Випробуванням піддаються сертифіковані засоби захисту дерев'яних конструкцій на які розроблено відповідну технічну документацію.

Технічна документація на засоби захисту має містити технічні параметри, що визначають якість вогнезахисту та методи, за якими вони визначалися, а також умови їх експлуатації.

Відбір зразків засобів захисту або оброблених матеріалів здійснюється безпосередньо на поверхнях захищених конструкцій та виробів.

Методикою передбачається проведення декількох окремих випробувань для кожного виду конструкції чи виробу за такими показниками: для дерев'яних захищених конструкцій – зовнішній огляд, здатність до самостійного горіння і тління, глибина просочення або товщина шару захисного покриття.

1) Методи випробувань

1.1) Експрес-випробування здатності захищеної деревини до самостійного горіння і тління.

Сутність методу полягає у визначенні захисних властивостей за ознаками займання та передавання тепла поверхневого шару зразків деревини обробленої дерев'яної конструкції під дією полум'я запальнички.



Фото 6.9 Обладнання для встановлення ефективності вогнезахисту поверхні деревини

Для експрес-методу зрізають пробу товщиною до 1 мм розміром 25×25 мм. Загальна кількість проб повинна бути не менше десяти. Проби повинні зрізатися, як правило, з різних місць поверхонь об'єкту.

Для випробувань вогнезахисних покриттів для деревини за методом 1.1 необхідно застосовувати малогабаритний переносний пристрій [288-291], який складається з металевого корпуса з закріпленим на ньому утримувачем зразків вогнезахищеної деревини. В якості газового пальника застосовується побутова бензинова запальничка з регульованою висотою полум'я.

На рис. 6.5 наведено прилад для проведення якості оброблення деревини. Дослідження здійснюють таким чином. Перед проведенням випробувань необхідно запалити пальник 1 і відрегулювати висоту полум'я за допомогою регулятора 6 так , щоб полум'я верхньою частиною (вістрям) стосувалося середньої нижньої частини зразка 11, що забезпечує оптимальні параметри впливу полум'я на зразок.

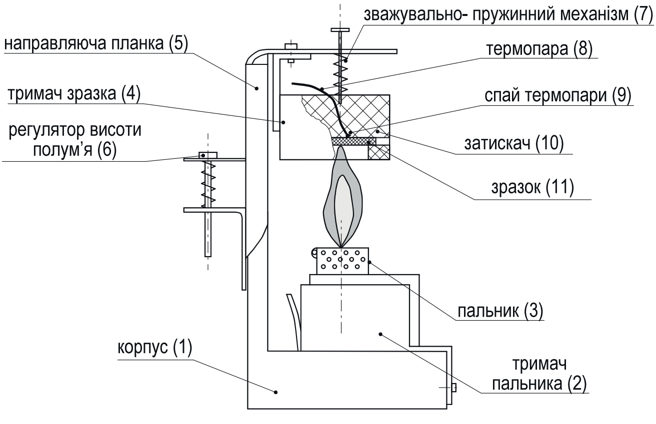


Рис. 6.5 Пристрій для проведення випробувань вогнезахисних властивостей покриття та якості оброблення деревини

Зразок матеріалу 11, що досліджується, закріплюють вогнезахищеною поверхнею до джерела полум'я поміж тримачем 4, який має отвір для доступу полум'я, і затискачем 10, за допомогою важільно-пружинного механізму 7. Запалюють запальничку 1, встановлюють її в тримач 2 і протягом 60 с впливають полум'ям, проводячи візуальне спостереження за зразком і фіксуючи час і температуру на зворотній поверхні термопарою 8. Після чого запальничку 1 вимикають.

Зразок витримують в камері до повного охолодження (кімнатної температури) та видаляють з тримача.

Вогнезахисні властивості оцінюють за значенням отриманої температури [288]:

- за температури (T,°C) < 120 відповідає I групі вогнезахисної ефективності (ГОСТ 16363-98);
- за температури (T, °C) = 120...165 відповідає II групі вогнезахисної ефективності (ГОСТ 16363-98);
- за температури (T, °C) > 170 не відповідає якості вогнезахисту (ГОСТ 16363-98).

1.2) Визначення товщини шару і якості зовнішнього вигляду захисного покриття дерев'яної конструкції.

Сутність методу полягає у візуальному огляді зовнішнього вигляду поверхні захисного покриття і вимірюванням середньої товщини зразків сухого шару покриття мікрометром, відібраних з поверхні дерев'яної конструкції за допомогою гострого ріжучого предмета (леза, ножа).

1.3) Визначення глибини захисного просочення дерев'яної конструкції.

Сутність методу полягає у визначенні глибини просочення захищеної деревини за розміром забарвленої зони, яка утворюється нанесенням розчинів відповідних індикаторів на проби деревини, що відбираються з дерев'яної конструкції пустотілим буром.

2) Відбір зразків

Для випробувань за методом 1.2) для відбору зразків захисного покриття необхідно застосовувати доступний гострий ріжучий інструмент (скальпель, лезо).

Для відбору зразків просоченої деревини за методом 1.3) необхідно застосовувати пустотілий бур діаметром 5 мм.

3) Підготовка зразків для випробувань

Зразки для випробувань здатності захищеної деревини до самостійного горіння і тління являють собою стружку з поверхневого шару конструкції, прямокутної форми з відповідними розмірами: довжина (50...60) мм, ширина (25...35) мм, товщина (1...1,1) мм.

Зразки знімаються безпосередньо в різних місцях дерев’яної конструкції доступним ріжучим інструментом (лезом, ножем). Місця взяття проб позначаються і оголенні місця після взяття проб обробляються захисною сумішшю за групою вогнезахисної ефективності не нижче, ніж застосованого у випробуваннях. Після відбору зразків необхідно довести їх розміри до вище наданих (допускається сточування частини підкладки для отримання заданої товщини з боку, що не піддається обробці, а також обрізання кромок для надання зразку прямокутної форми).

Перед випробуванням зразки протягом 40...60 хв витримують на рівній відкритій поверхні в приміщенні або підсушують протягом 20...30 хв в сушильній шафі за температури 70 0С. Забороняється проводити випробування зі стружкою, вологість якої перевищує 15%.

Зразки для визначення глибини просочення дерев’яної конструкції являють собою зразки деревини циліндричної форми діаметром 5 мм, висотою із значенням, що перевищує задану глибину просочення згідно з нормативно-технічною документацією на 5...6 мм. Зразки відбираються пустотілим буром з матеріалу конструкції в різних місцях її поверхні.

4) Умови проведення випробувань

Температура середовища, відносна вологість повітря та атмосферний тиск під час проведення випробувань відповідає умовам експлуатації.

5) Підготовка та проведення випробувань.

5.1) Відібрані зразки в кількості 4...5 штук піддаються вимірюванням їх товщини за допомогою мікрометру. Товщина шару визначається як середнє значення вимірів 5 зразків.

5.2) На відібрані зразки просоченої деревини наноситься розчин відповідного хімічного індикатору і спостерігають за появою забарвлення по висоті зразка.

Нанесення 4% розчину бензидину в оцтовій кислоті забарвлює чисту не просочену деревину в густий червоний колір. Частина зразка, що просочена розчином ДСА-1 або ДСА-2 і містить фосфати, забарвлюється кирпичним кольором. Глибина просочення в мм встановлюється за результатами проявлення розміру забарвлення зразка до межі зміни кольору забарвлення за допомогою штангенциркуля.

Нанесення 0,1% розчину пірокатехину фіолетового забарвлює чисту не просочену деревину в коричневий колір. Частина зразка, що просочена розчином БС-13, забарвлюються синім кольором. Глибина просочення в мм встановлюється за результатами проявлення забарвлення зразка до межи зміни кольору забарвлення за допомогою штангенциркуля..

Провести візуальний огляд захищеної поверхні конструкції з метою визначення відповідності зовнішнього вигляду і стану поверхні конструкції вимогам нормативних документів (технічні умови, інструкція до застосування

та інші) на даний засіб захисту, а також здійснити вибір контрольних точок для проведення вимірювань з розрахунку не менше чотирьох точок на погонний метр.

6) Оформлення результатів випробувань.

Захисна обробка деревини вважається якісною за умови позитивних результатів, отриманих у визначеннях якості зовнішнього вигляду покриття, а саме: відсутності тріщин, відшарувань, висолювань антипірену, ознак займання зразка (полуменене горіння назовні зони дії полум'я газового пальника); самостійного горіння та тління зразка після затухання пальника, відповідності визначеного середньоарифметичного значення товщини покриття, яке не має відрізнятися від товщини покриття або глибини просочення вказаних в технічних умовах та нормативно-технічній документації, більше ніж на 10%.

У випадку отримання негативних результатів для окремих зразків (не більше 2) потрібно повторити випробування з подвійною кількістю зразків з місць, де було отримано негативний результат. За отримання позитивного результату захисна обробка вважається якісною.

Отримані результати були впроваджені під час розроблення Правил з вогнезахисту (затверджені наказом МНС № 460 від 02.07.2007).

6.4 Техніко-економічне обґрунтування поверхневого модифікування деревини.

Захист дерев'яних конструкцій від термічного розкладу повинен базуватися як на технічних, технологічних так і економічних аспектах застосування на рівні функціонально-цінового аналізу [292, 293], для оцінки якого запропоновано використовувати критерії: технічний та економічний. Порівняльний аналіз різних видів захисту конструкцій побудований на тому, що необхідно враховувати вартість захисних засобів та час експлуатування.

При виконанні робіт по протипожежній обробці внутрішніх поверхонь основних несучих дерев'яних конструкцій градирень, виробничих та складських приміщень зберігання хімічних речовин водобіовогнезахисної композиції було встановлено його економічну доцільність.

Розрахунок виконано у відповідності до СН 509-78 "Инструкция по определению экономической эффективности использования в строительстве новой техники, изобретений и рацпредложений" за формулою:

$$Э = (C_1 \cdot \varphi - C_2) \cdot A,$$

де C_1, C_2 – собівартість 1 кг виготовлення, відповідно, просочувального засобу БС-13 (базовий варіант) та водобіовогнезахисної композиції (розроблений варіант);

φ – коефіцієнт зміни терміну експлуатації водобіовогнезахисної композиції на основі антипірена – сульфатів і фосфатів амонію, антисептика полігексаметиленгуанідін фосфат та гідрофобізатора – поліорганосилоксани в порівнянні з базовим варіантом (Додаток 2 СН 509-78);

A – обсяг виробництва, кг.

Собівартість дослідної партії визначали виходячи із прийнятих на виробництві норм витрат сировини та діючих оптових цін на матеріали за станом на вересень 2009 р.

Термін експлуатації покриттів, які забезпечують I групу вогнезахисної ефективності (по результатам випробувань після штучного старіння) для базового (БС-13) складає 3 роки, для розробленого – 20 років; коефіцієнт зміни терміну експлуатації становить 2,7 (Додаток 2 СН 508-78).

Собівартість 1кг просочувального засобу БС-13 складає C_1 = 44,00 грн.

Собівартість 1 кг водобіовогнезахисної композиції, складає C_2 = 16,28 грн.

Економічний ефект при виготовленні 1 кг водобіовогнезахисної композиції:

$$Э = (44{,}00 \cdot 2{,}7 - 16{,}28) \cdot 1 = 102{,}52 \text{ грн.}$$

Економічний ефект при виготовленні 3642 кг водобіовогнезахисної композиції:

$$Э = (44{,}00 \cdot 2{,}7 - 16{,}28) \cdot 3642 = 373377{,}84 \text{ грн.}$$

Фактичний економічний ефект від впровадження розробленого модифікатора становить 373377,84 грн. при обробленні площі 14568 м^2 (при цьому використано 3642 кг водобіовогнезахисної композиції), або 4,07 грн. за 1 м^2 (витрата покриття становить 0,25 кг на 1 м^2); базового покриття – 457851,43 грн. при обробленні площі 10926 м^2, або 15,4 грн. за 1 м^2.

Таким чином, економія від застосування розробленої водобіовогнезахисної композиції в порівнянні з базовим, складає 1,37 грн. на 1 м^2 і дозволяє збільшити площу оброблення в 1,4 рази.

При отриманні модифікованої деревини з застосуванням вогнебіозахищених засобів, було встановлено його економічну доцільність.

Собівартість дослідної партії визначали виходячи із прийнятих на виробництві норм витрат сировини та діючих оптових цін на матеріали за станом на грудень 2007 р.

Термін експлуатації важкогорючого матеріалу з деревини, які забезпечують I групу вогнезахисної ефективності (по результатам випробувань після штучного старіння) для базового (Сенеж огнебио проф) складає 5 років, для розробленого – 8 років; коефіцієнт зміни терміну експлуатації становить 1,32 (Додаток 2 СН 509-78).

Собівартість оброблення 1 м^2 просочувальним засобом Сенеж огнебио проф складає C_1 = 12,20 грн.

Собівартість оброблення 1 м^2 запропонованим біовогнезахисним засобом, складає C_2 = 3,05 грн.

Фактичний економічний ефект від впровадження розробленого засобу становить 109620,60 грн. при обробленні площі 8400 м^2 (при цьому використано 1680 кг біовогнезахисного засобу), або 3,05 грн. за 1 м^2 (витрата засобу становить 0,2 кг на 1 м^2); базового покриття – 102480,00 грн. при обробленні площі 2400 м^2, або 12,20 грн. за 1 м^2.

Таким чином, економія від застосування розробленої біовогнезахисного засобу для деревини в порівнянні з базовим, складає 2,15 грн. на 1 м^2 і дозволяє збільшити площу оброблення в 1,7 рази.

При отриманні вогнебіозахищених паперових матеріалів з застосуванням вогнебіозахисної композиції було встановлено його економічну доцільність. Розрахунок виконано у відповідності до СН 509-78

Собівартість дослідної партії визначали виходячи із прийнятих на виробництві норм витрат сировини та діючих оптових цін на матеріали за станом на 2007 р.

Термін експлуатації важкогорючого матеріалу, які забезпечують I групу вогнезахисної ефективності (по результатам випробувань після штучного старіння) для базового (Ванн-1) складає 8 років, для розробленого – 12 років; коефіцієнт зміни терміну експлуатації становить 1,2 (Додаток 2 СН 508-78).

Фактичний економічний ефект від впровадження розробленої композиції становить 36485,60 грн. при виготовлені об’єму 1546 м^3 (при цьому використано 43597,2 кг вогнебіозахисної композиції), або 28,20 грн. за 1 м^2 (витрата покриття становить 28,2 кг на 1 м^3); базового покриття – 1806037,2 грн. при виготовленні обєму 1546 м^2, або 1168,20 грн. за 1 м^3.

Економія від застосування розробленої вогнебіозахисної композиції, в порівнянні з базовим, складає 49,5 грн. на 1 м^2 і дозволяє збільшити обєм оброблення в 1,3 рази.

Таким чином, експериментально визначено гальмування процесів деструкції, зменшення швидкості вигоряння та підвищення водостійкості при оброблені деревини просочувальними засобами.

РОЗДІЛ 7
ЗАХИСТ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ З ДЕРЕВИНИ ВОГНЕЗАХИСНИМИ ПОКРИТТЯМИ

На сьогоднішній час як у світі, так і в Україні значно зросли об'єми будівництва будинків різного призначення з деревини, як оптимального природного будівельного матеріалу, який має достатньо високу механічну міцність, відмінні теплофізичні та технологічні властивості. Особливо багато із деревини споруджується мансанрд, котеджів та інших об'єктів малоповерхового та малометражного будівництва. Однак в силу своєї органічної природи деревина та вироби на її основі вже при температурі 210 ºС схильні до займистості та горіння. Так як більша частина деревини та виробів із неї до забудовника поступає в натуральному вигляді, то відповідну вогнезахисну обробку виконавцям робіт приходиться проводити в умовах будівельного майданчика за допомогою водних і неводних розчинів антипіренів і вогнезахисних обмазок на основі солей фосфорних кислот. Вогнезахисна дія вище зазначених речовин базується на зниженні швидкості термічного розкладу деревини, зсунення реакції піролізу в сторону утворення малих кількостей горючих газів, нездатних до підтримки реакції горіння. Враховуючи хімічний склад антипіренів і спосіб їх синтезу, більшість із них являються токсичними речовинами, які при термодеструкції здатні до виділення шкідливих для людини та довкілля газоподібних речовин.

7.1 Органічні вогнезахисні покриття для деревини.

Вогнезахист деревини та виробів з неї шляхом нанесення на поверхню лаків, фарб і емалей є одним із профілактичних засобів горіння деревини.

Така деревина, залежно від ефективності покриття та його товщини, може класифікуватись як важкозаймиста або важкогорюча. Більш ефективними вогнезахисними покриттями є такі, що спучуються, утворюючи пористий шар низької температуропровідності.

Спосіб полягає в нанесенні на поверхню матеріалу, що захищається, шару покриття, захисні властивості якого визначаються:

1) фізико-хімічними властивостями самого покриття;
2) міцністю зчеплення (адгезією) покриття з поверхнею матеріалу, що захищається.

Покриття складається із в'яжучого та наповнювачів, внаслідок чого його фізико-хімічні властивості залежать від індивідуальних властивостей і співвідношення компонентів, що входять у покриття.

Вирішальний вплив на загальні властивості покриття здійснюється завдяки взаємодії в'яжучих та наповнювачів, тому правильний підбір компонентів покриття

є важливим завданням при відпрацьовуванні його рецептури.

Значення такого підбору полягає не тільки в забезпеченні вогнезахисних властивостей покриття в умовах експлуатації, але й ряду додаткових вимог: еластичності, адгезійної міцноності та атмосферостійкості.

Практика виявляє все більші можливості щодо розроблення рецептури покриттів, що задовольняють сучасним вимогам.

Рішення такого комплексного завдання теоретичним шляхом представляє значні труднощі, і підбор компонентів для вогнезахисного покриття здійснюється в основному дослідним шляхом.

Під час розробки покриття керуються необхідністю одержання ряду властивостей, що визначають у цілому його здатність захищати від дії вогню. До числа таких властивостей відносяться:

1) негорючість покриття;

2) ізолюючі властивості покриття від дії тепла;

3) ізолюючі властивості покриття від доступу повітря та полум’я від джерела запалювання.

Важливою властивістю покриття, що обумовлює підвищення опірності матеріалів вогню, є його негорючість або важка займистість у порівнянні із матеріалом, що захищається.

Застосування покриття більш горючого, ніж матеріал, що захищається, унеможливлює захист останнього.

Дійсно, при нанесенні, наприклад, на поверхню соснової деревини (температура самозаймання – 399 °С) плівки нітроцелюлозної емалі, що має температуру самозаймання 141 °С, чутливість матеріалу до загоряння і його горючість значно підвищуються.

Всупереч цьому плівка олійної фарби, що має температуру самозаймання 475 °С, здійснює затримуючий вплив на поширення полум’я деревиною.

Незважаючи на більш важку займистість плівки звичайної олійної фарби в порівнянні з деревиною, вона також не відноситься до розряду вогнезахисних покриттів, тому що є горючим матеріалом. Горючі матеріали, на відміну від важкогорючих, здатні самостійно горіти під час дії порівняно невеликого полум’я від джерела запалювання.

Для одержання вогнезахисного покриття, що задовольняє вище зазначеним вимогам, необхідно, щоб компоненти, які входять до складу покриття, відносились безпосередньо до групи негорючих, важкогорючих матеріалів або утворювали такі з’єднання в умовах нагрівання.

Застосування органічних складових (перхлорвінілових смол, хлорованих вуглеводнів нафти, сульфітного лугу та ін.) в покриттях, що відповідають вимогам вогнезахисту внаслідок того, що ці речовини відносяться до важкогорючих. Однак, необхідно враховувати той факт, що вогнезахисні фарби містять органічні складові та у більшості випадків виготовляються на горючих розчинниках. У результаті плівки, що утворюються із цих фарб, протягом деякого часу можуть мати знижені вогнезахисні властивості через залишки розчинників.

Запобігти зазначеному недоліку можна шляхом застосування водоемульсійних фарб або негорючих розчинників.

Проведений аналіз причини старіння плівок покриттів показує [294], що вирішальну роль у цьому процесі грають хімічні перетворення. Для органічних складових основне значення мають реакції окиснення, що протікають у першу чергу за рахунок збереження активних функціональних груп (гідроксильних, альдегідних, що містять подвійні зв’язки, та ін.).

Зазначені причини старіння органічних плівок сприяють у відомій мірі і їхній горючості. Покриття, в яких складові більш легко піддаються процесу окиснення, очевидно за інших рівних умов швидше деструктуруються під впливом тепла і займаються.

Прискорювальним фактором можуть бути наповнювачі, що вводяться, та які володіють іноді окисними властивостями.

У зв’язку з зазначеним вище впливом хімічної структури речовин на їхню горючість є підстави думати, що для органічних плівкоутворювальних речовин горючість збільшується приблизно в наступному порядку:

1) сполуки, що містять у своєму складі галоїди, кислотні залишки фосфорних, сірчаної та сірнистих кислот (перхлорвінілові смоли, фосфорброморганічні полімери, сульфітний луг тощо);

2) сполуки, що найбільш повно перейшли в тривимірний полімер. Серед них найбільшою стійкістю володіють карбамідні смоли, резіти та ін.;

3) сполуки, що частково перейшли в тривимірний полімер зі збереженням невикористаних функціональних груп (плівки рослинних олив, що висихають);

4) високомолекулярні ланцюгові сполуки, що володіють плавкістю (етилцелюлоза, бензилцелюлоза тощо);

5) низькомолекулярні сполуки типу бітуму;

6) високомолекулярні ланцюгові сполуки, що зберегли велику кількість невикористаних і сприятливих горінню функціональних груп (каучук, нітроцелюлоза та ін.).

Відповідно до викладеного вище принципу, найбільш придатним для вогнезахисних покриттів є органічні плівкоутворювачі першої та другої груп [295].

Вирішальна роль властивостей покриття в механізмі його вогнезатримуючої дії не применшує значення й інших факторів, що забезпечують порівняльну ефективність покриттів та мають дуже малу товщину шару та високу теплопровідність.

Відомо, що більшість матеріалів під час теплового впливу піддається різного роду деформаціям. Особливо легко відбуваються такі деформації з лакофарбними покриттями. Вони приводять іноді до відставання покриття, утворенню великих і глибоких тріщин з оголенням поверхні, що захищається.

Характер розтріскування й відшаровування покриттів залежить від їхньої власної міцності, обумовленої взаємодією часток засобу між собою (когезійні властивості) і міцності зчеплення з поверхнею горючого матеріалу, що захищається (адгезійні властивості).

Значний вплив на цей процес здійснюють також еластичність покриття, ступінь відповідності коефіцієнтів теплового розширення покриття й матеріалу, що захищається, а також кількість газів, що виділяються під час нагрівання.

Найбільше значення для міцності покриттів має характер взаємодії між зв'язуючим і наповнювачами. Різке погіршення когезійних й адгезійних властивостей покриття (утворення дуже слабкого покриття, що не забезпечує вогнезахист) при заміні хлорида натрію кварцовим піском підтверджує специфічність твердіння вапняного розчину в присутності солі та вплив взаємодії складових і наповнювачів на міцність покриття.

Чимале значення для когезійних властивостей має ступінь дисперсності складових компонентів покриття. З її ростом збільшується міцність покриття, що служить однією з причин більш високих якостей аморфних плівок. На відміну від плівок, що кристалізуються і відрізняються крихкістю, аморфні плівки характеризуються пружними властивостями. За інших рівних умов ці факти обумовлюють і кращі показники щодо вогнезахисту.

До числа вогнезатримуючих покриттів на основі аморфних плівок відносяться засоби на основі рідинного скла, хлорованих вуглеводнів нафти, сульфітного лугу та інш. Ці покриття характеризуються високою міцністю та адгезією до дерев'яного підкладу. Застосування волокнистих заповнювачів, наприклад із базальту, що володіють армірукючими властивостями, призводить до зменшення внутрішніх деформацій.

Міцність зчеплення покриття визначається як властивостями поверхні, що покривається, так і характером взаємодії цієї поверхні з матеріалом покриття. Така взаємодія може бути як фізико-хімічної або хімічної природи, так і механічною. У випадку захисту деревини вирішальний вплив має механічне зчеплення основи покриття із твердим тілом [98].

Під час нанесення лакофарбових покриттів відому роль грає фактор змочування рідиною твердої поверхні. Чим краще змочування, тим глибше проникне засіб і тим краще буде зчеплення покриття з поверхнею матеріалу, що захищається, у звичайних умовах. Дія високих температур вносить свої особливості, але характер зчеплення покриття, звичайно, буде визначатися й первинними його властивостями.

Залежність адгезії твердої плівки від змочувальної властивості рідкого покриття проявляється в тому, що при перетворенні цього покриття у твердий стан стабілізуються його структура та створюється пригараничний шар, більш-менш глибоко розташований у матеріалі і який є проміжною складовою ланкою між поверхнею матеріалу, що захищається, і всією масою твердого покриття. Зв'язок плівки лакофарбового покриття з поверхнею матеріалу залежить також від величини цієї поверхні. Зі збільшенням останньої за інших рівних умов зростає також міцність прилипання плівки.

Вогнезахисні властивості міцних покриттів, що мають гарне зчеплення з матеріалом, що захищається, визначаються не тільки їх ізолюючими (від доступу повітря й полум'я, від джерела запалювання) якостями, але й властивістю чинити опір газам, що виділяються при нагріванні. У випадку утворення при розриві

покриття газами отворів малого перетину та підвищеної пружності газів значно зростає швидкість їхнього витікання. У результаті цього згоряння газів відбувається в деякому віддаленні від поверхні, що утрудняє підігрів її полум’ям, а тим самим і подальший розвиток горіння матеріалу після припинення дії джерела запалювання.

Розриви у покритті, які спостерігаються внаслідок виходу газів, порушують у відомій мірі повну ізоляцію матеріалу, що повинне знижувати ефективність його захисту. Проте можливість місцевого загоряння матеріалу ускладнюється, якщо порушення цілісності покриття зводиться до утворення сітки з невеликими отворами, міцно зчепленої з поверхнею, що захищається.

Враховуючи запропоновані до вогнезахисних покриттів вимоги, які пов’язані з ізоляцією поверхні горючого матеріалу від доступу повітря та полум’я від джерела запалювання, стає зрозумілим, чому деякі покриття, що володіють негорючими або важкогорючими властивостями, проте не являються вогнезахисними. Глина негорюча, але вона не володіє адгезійними властивостями до деревини та з однієї глини не можна одержати при звичайних умовах механічно міцний шар покриття, що й обумовлює її порівняно слабкі вогнезахисні властивості. При введенні в глину бітуму її адгезійно-когезійні якості значно підвищуються, але на ефективності покриття позначається горючість в’яжучого. Задоволення всіх необхідних умов для таких засобів визначило їх низьку вогнезахисну ефективність.

Для вогнезахисту зовнішніх поверхнонь дерев’яних конструкцій будинків і споруд використовується фарба ПХВО, для покрівель – вогнезахисне покриття ХЛ, усередині будинків і споруд – силікатна фарба СК-ХЭМ, пористих деревоволокнистих плит – вогнезахисне покриття БХЛ. Витрата фарб і покриттів становить 0,60...0,75 кг/м^2 [296].

Наприкінці 60-х початку 70-х років для захисту дерев’яних конструкцій почали застосовувати вогнезахисні фарби, здатні до спучення, а саме: “Пролан-64”, “Альберт ДС”, ДС-463, ВПД. Основною цих фарб є карбамідні та сечовино-формальдегідні смоли та добавки (фосфорнокислий амоній, дициандіамід) і речовини, що містять елементи кремнію, титану з домішками заліза й алюмінію.

За останні три десятиліття вогнезахисні покриття, що спучуються, набутили широкого застосування за рахунок утворення в момент пожежі піно-коксового шару низької теплопровідності, який ускладнює прогрів деревини та подовжує фазу її підготовки до активної участі в процесі горіння. Під час спучування відбувається розм’якшення складових з одночасним ендотермічним розкладанням антипіренів і газоутворювачів, що спричиняє вогнезахисні властивості покриття, що спучується.

Розроблена вогнезахисна фарба, що спучується, ВПД [296] дозволила перевести деревину в групу важкогорючих матеріалів. Зазвичай вона мала вигляд оздоблювальної водоемульсійної фарби. По вимогам обробки інтер’єрів вогнезахисні фарби та покриття повинні передавати текстуру деревини, тобто мати консистенцію лакових покриттів, що і визначило перспективу доробок у цьому напрямку.

Дослідження 80-х років зі створення вогнезахисних покриттів, що спучуються, тривали в напрямку розширення асортименту з використанням

нової, більш ефективної сировини й удосконалювання їхніх властивостей. Так, було розроблено вогнезахисне покриття ВПМ 3, до складу якого входив новий антипірен "Факкор" [297].

Антипірен "Факкор" відрізнявся від відомих ортофосфатів зниженою розчинністю й полімерною будовою, що спричиняється більше високим вмістом у його складі фосфору й азоту. Термічні перетворення "Факкора" в інтервалі 199…412 °С за рахунок поглинання тепла дозволили використати цей антипірен не тільки в покриттях, але й для зниження горючості матеріалів, що вимагають технологічної переробки за підвищених температур.

Як показали дослідження, під час впливу полум'я на покриття ВПМ-3 в момент пожежі, процеси спучування відбуваються більш інтенсивно в порівнянні з покриттям ВПМ-2. Витрата покриття ВПМ-3 в 1,5 рази менше, ніж покриття ВПМ-2. Товщина сухого покриття ВПМ-3 становить 2…2,5 мм. Досвід його експлуатації протягом чотирьох років на дерев'яних конструкціях горищних приміщень в умовах поперемінного впливу негативних і позитивних температур, а також високої вологості в окремі сезонні періоди показав відсутність змін у стані покриття, що дозволило рекомендувати його для застосування в неопалюваних приміщеннях з перепадом температур і підвищеною вологістю. Однак промислове виробництво ВПМ-3 стримувалося недостатнім обсягом виробництва антипірену "Факкор".

Одним з дефіцитних видів сировини в покриттях, що спучуються, з'явився мелем (триаміногептазин). Його виробництво також обмежило випуск ВПМ-2, ВПМ-3, ВПД. У зв'язку із цим у 80-х роках були проведені дослідження з його заміни зі збереженням вогнезахисної ефективності покриттів.

Мелем виконував функції термостійкого наповнювача, тому що його термічні перетворення супроводжувалися утворенням більш конденсованої структури, стійкої до розкладання до температури більше 700 °С. Ця властивість дуже важлива для стійкості спіненого вугільного шару до тривалого впливу високих температур і потоків тепла.

Разом з тим мелем не інертна термостійка добавка; зміна його хімічної структури супроводжується газовиділенням, що сприяє спучуванню покриття. Виходячи із зазначених властивостей виникли припущення про можливості заміни мелема на терморозширений графіт, що утворюється при обробці природного графіту сильними кислотами. Після відмивання й просушки зовні він являє собою продукт, що мало відрізняється від графіту. Однак у процесі нагрівання відбувається його бурхливе збільшення в об'ємі, що супроводжується відщіпленням кислотних груп, які приєдналися, що розкривають шарувату структуру кристалів. Властивість спучування графіту з утворенням стійкою до впливу високої температури залишку обумовило можливість заміни ним мелему при одночасному корегуванні рецептури по вмісту інших компонентів.

Перспективним напрямком досліджень є підвищення вогнестійкості дерев'яних конструкцій та збільшення їх довговічності за допомогою епоксидних композицій, які модифіковано мінеральними дисперсними наповнювачами,

антипіренами та біоцидами, а саме покриття ЕБОБ та ЕБЖАМО-1 [298]. Вивчено склад та токсичність летких продуктів термоокислювальної деструкції єпоксіполімерних покриттів для забезпечення безпечних умов праці та попередження можливих отруєнь при аварійних ситуаціях (займання, пожежі тощо). За токсикологічними параметрами розроблена епоксидна композиція відноситься до класу помірно небезпечних матеріалів. Розроблені покриття відносяться до І–ІІ групи вогнезахисної ефективності. Розраховано індекс потенційної пожежної небезпеки вогнебіостійких епоксиполімерів.

Ефективність роботи вогнебіозахисних композицій підтверджена розрахунком параметрів розвитку пожежі в приміщенні. Розроблені вогнебіозахисні покриття ЕБЖАМО-1 і ЕБОБ захищають дерев'яні конструкції під час пожежі та сприяють зменшенні середньооб'ємної температури пожежі. Встановлено закономірності зміни реологічних властивостей та реокінетичних параметрів наповнених епоксидних композицій. Показано кореляцію між змочувальною здатністю та адгезійною міцністю вогнебіостійких полімерних композицій. Встановлена можливість регулювання адгезійної взаємодії шляхом введення в склад композиції біоцидної добавки "Гембар" та наповнювачів.

Основними недоліками наведених складів є токсичність парогазоподібних продуктів термолізу, низька адгезійна здатність і стійкість піно-коксового шару до потоків, внаслідок чого вони не забезпечують необхідний рівень тривалості вогне- та біозахисту.

7.2 Неорганічні вогнезахисні покриття для деревини.

Асортимент вогнезахисних покриттів насьогодні дуже великий, але необхідно звернути увагу на те, що більшість вогнезахисних покриттів, що виготовляється в усьому світі, припадає на покриття на органічній основі. Такі покриття зазвичай мають підвищену атмосферостійкість, водостійкість, високу стійкість до старіння й дії лугів, але поряд з цим мають і значний недолік – токсичність. Аналіз робіт [299-324] показав, що найбільш ефективними є покриття на основі неорганічних звязуючих. Такі покриття, по-перше, більш стійкі до дії вогню, по-друге, при дії вогню вони розкладаються з утворенням безпечних речовин, наприклад, H_2O.

7.2.1. Покриття на основі лужних силікатів.

Лужними силікатними в'яжучими прийнято називати концентровані водні розчини кремнезему в лугах, а також мікрогетерогенні системи, що містять кремнезем різного ступеню полімерності при pH > 7,0 і виявляють здатність адгезійного твердіння при висиханні системи і при взаємодії з затверджувачем.

Лужні силікатні в'яжучі речовини класифікуються за:

1. За ступенем полімеризації кремнезему з утворенням ланки силоксанових зв'язків -Si-O-Si-. При полімеризації кремнезему зростає його молярна маса, а при високих ступенях полімеризації – розмір його частинок.

При певному ступені полімеризації SiO_2 в лужних силікатних системах з'являється колоїдний кремнезем як у вигляді золю, так і у вигляді високодисперсного гідратованого кремнезему (гелю);

2. За хімічним складом з урахуванням збільшення лужності, що характеризується відношенням $n=SiO_2/R_2O$, лужні силікатні в'яжучі утворюють ряд:

Високолужні системи ($n < 2$)	→	Рідкі скло	→	Полісилікати ($n = 1…25$)	→	Золі ($n > 25$)

3. За типом катіона лужні силікатні в'яжучі поділяють на калієві, натрієві, літієві і силікати органічних основ (найбільш розповсюджені силікати четвертинного амонію);
4. За вмістом води в силікатних в'яжучих розрізнюють :
   - висоководні системи (легкорухливі рідини);
   - низьководні системи(пасти);
   - порошки.

Покриття на основі неорганічних складових (рідинного скла, вапна, алюмофосфатів) є зразками засобів, що володіють необхідними властивостями [325, 326], найбільш відомим з них є покриття "Сіофарб".

7.2.2 Покриття на основі лужних гідроалюмосилікатних зв'язуючих.

Уникнення перелічених недоліків можливо за рахунок введення в рідинне скло затверджувачів та спеціальних добавок, що сприяють утворенню гідроалюмосилікатних фаз, які передбачають формування не тільки міцного матеріалу, але й штучного каменю зі спеціальними властивостями за рахунок направленого синтезу із полісилікатних складових рідинного скла водонерозчинних цеолітоподібних алюмосилікатних комплексів. Цей підхід дає можливість у звичайних умовах тверднути цим комплексам та проявляти не тільки полімерні властивості, алей високу адгезію до дерев'яних поверхонь.

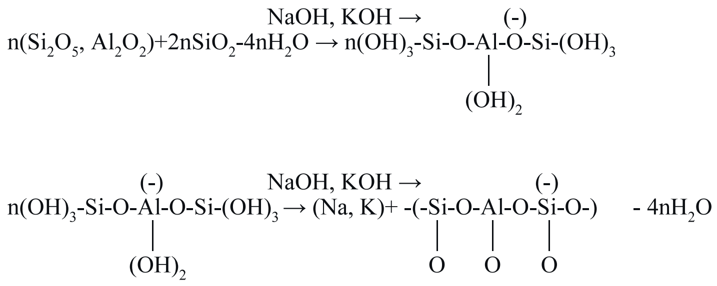
Вище зазначені цеолітоподібні фази уявляють собою трьохмірні просторові каркасні структури, які складаються із багато численних шестичленних кілець у вигляді (Al, Si)-O – тетраедрів. Ці фази називають полісіалатами типу (-Si-O-Al-O-) чи полісіалат-сілоксатами типу (-Si-O-Al-O-Si-O-) [324, 327]. Кристалічна градка даних речовин складається із SiO^{4-} та AlO^{4-} – тетраедрів, які поперемінно з'єднані поміж собою атомами кисню. Додатково заряжені іони (Na^+, K^+, Li^+, Ca^+, Ba^{++}, NH_4^+, H_3O^+) розміщуються в пустотах кристалічної градки таким чином, що дозволяють збалансувати від'ємний заряд атому Al^{4+}, який знаходиться в четвертинній координації.

Полісіалати є неорганічними полімерами у вигляді ланцюгів чи кілець із Si^{4+} та Al^{4+} в четвертинній координації і записуються у вигляді:

$$Me((-SiO_2)z - AlO_2)n \cdot wH_2O,$$

де z – 1, 2, 3;
Me – моновалентний катіон (K, Na);
n – ступінь поліконденсації.

Отримання полісіалатів безпосередньо із олігомерів (димерів, тримерів), які забезпечать утворення трьохрозмірних макромолекулярних просторових структур можливе по нижче наведеній схемі:



Як видно з цієї схеми, що в утворенні полімерних ланцюгів алюмосилікатного складу окрім ланцюгів тетраедрів SiO_4 приймають участь тетраедри AlO_4, які утворюють так званий алюмосилоксановий зв'язок Si-O-Al. Велику роль в утворенні цього виду зв'язку віддано алюмінію, який посеред p-елементів займає особливе місце завдяки тому, що його іон повязує воду з утворенням гідратної оболонки, яка характеризується розгалуженою сіткою потужних водневих зв'язків завдяки малій поляризації електронного остова 2p6. Тому іон алюмінію, маючи тільки заряд $^{+3}$, замінює Si^{+4} в алюмосилікатній структурі, сприяючи появленню чистого від'ємного заряду, який вирівнюється завдяки приєднанню катіону лужного металу Li^+, Na^+, K^+, що дає змогу із алюмосилікатних гелів синтезувати штучні алюмосилікатні структури, які є аналогами природних цеолітів.

Вищезазначений механізм структуроутворення характерний для лужних алюмосилікатних зв'язуючих речовин і дозволяє в широких межах керувати складом новоутворень в залежності від виду глинистої сировини та температури обробки (рис. 7.1).

Вище наведений механізм утворення лужних гідроалюмосилікатів різної морфології закладений як в основу синтезу та оптимізації складу лужних гідроалюмосилікатних зв'язуючих, так і в основу розробки ефективних покриттів для захисту різних поверхонь. Як видно з даних рис. 7.1 необхідною умовою отримання лужних гідроалюмосилікатів і захисних матеріалів на їх основі є фактор температури, який дозволяє отримати водо- та корозійностійкий штучний камінь у вигляді тонкого захисного шару.

Щоб забезпечити стійкість покриттів до дії температурного фактору необхідно забезпечити виконання технологічних умов:

1) маса повинна бути модифікована спеціальними добавками і не повинна реагувати з матеріалом, що покривається, і з навколишнім середовищем в такому ступені, при якому наступає швидке руйнування покриття;
2) при тривалій дії агресивних факторів, повинна зберігатися адгезія покриття до основи протягом заданого терміну експлуатації.

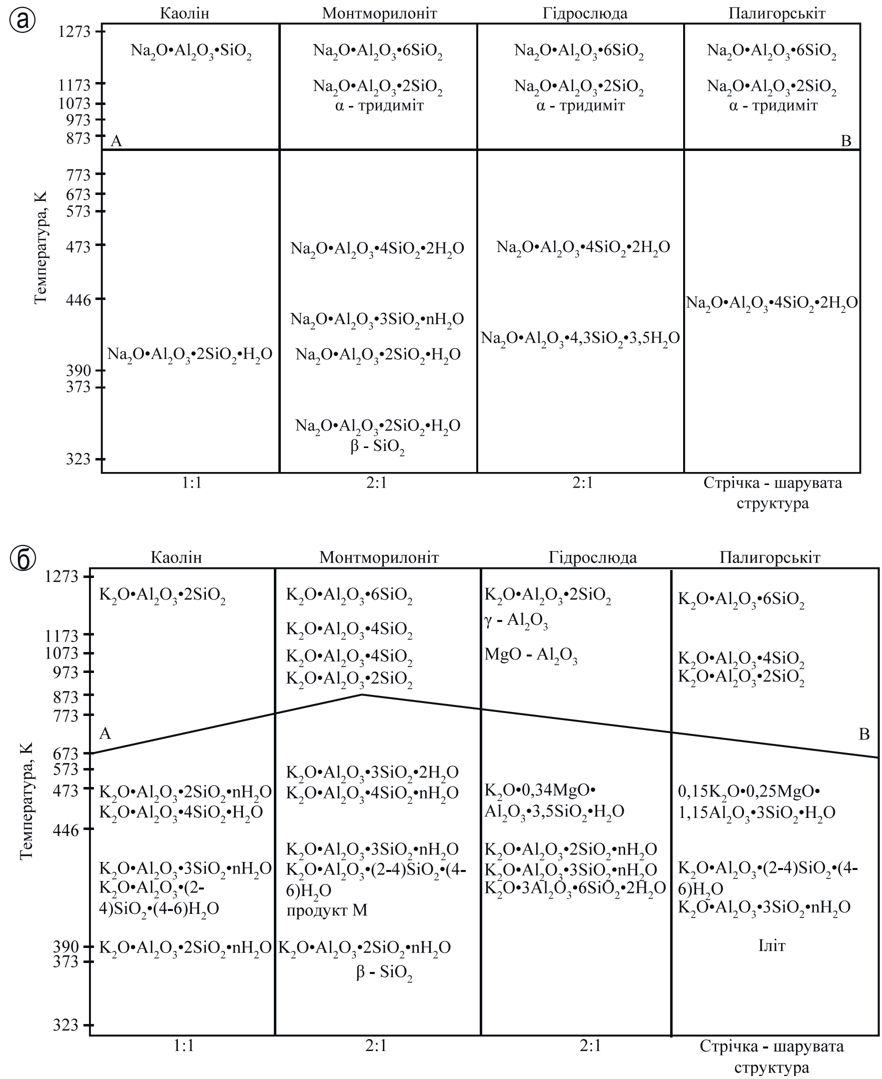


Рис. 7.1. Умови утворення лужних гідроалюмосилікатів в залежності від типу глинистого мінералу та температури [328]: а - натрію; б - калію

Огляд наведеної інформації дозволяє зазначити деякі особливості побудови лужних алюмосилікатних зв'язуючих та можливості отримання на їх основі покриттів з наперед зазначеними властивостями. Аналіз наведеної інформації свідчить про можливість синтезу в системі Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O штучного каменю сполук на основі лужних алюмосилікатних зв'язуючих за рахунок напрямленого

формування у складі продуктів тверднення цеолітоподібних новоутворень 2, 4 й 6 типів за класифікацією Д. Брека [329]. Структурні характеристики цеолітів, що відносяться до вказаних груп, межі їх термічної стабільності визначаються температурою та тривалою витримкою алюмосилікатних гелей, що призводить до утворення стабільних цеолітоподібних фаз і не призводить, згідно даних рентгенофазного аналізу, до аморфізації структури цеоліту.

У більшості випадків синтез цеолітів і гідрослюд здійснюється в довготривалих гідротермальних умовах із хімічно чистих реагентів. У нормальних умовах синтез вище зазначених мінералів можливо здійснити з природньої сировини за рахунок інтенсифікації процесів структуроутворення в умовах низькотемпературного золь-гель синтезу. Такий синтез можливо здійснити як зарахунок введення спеціальних добавок, так і за рахунок кавітаційних впливів.

РОЗДІЛ 8
ПРИНЦИПИ ФОРМУВАННЯ СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ЛУЖНИХ АЛЮМОСИЛІКТНИХ ЗВ'ЯЗУЮЧИХ ТА ПОКРИТТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

8.1 Оптимізація складу лужних алюмосилікатних зв'язуючих (ЛАЗ)

У напрямку підвищення вогнезахисних властивостей покриттів здійснили оптиУ напрямку підвищення вогнезахисних властивостей покриттів здійснили оптимізацію складу ЛАЗ виду $Na_2O\cdot(0,8...1,2)\cdot Al_2O_3\cdot(4...6)SiO_2\cdot(20...25)H_2O$ за допомогою трьох факторного симплекс-центрального методу експерименту в математичному середовищі Statistika 10.0 та досліджено основні властивості. У якості варійованих факторів вибрали кількість основних структуроутворюючих оксидів, а саме: Al_2O_3 – від 0,8 до 1,2 молекул (фактор X_1); SiO_2 – від 4 до 6 молекул (фактор X_2); H_2O – від 20 до 22,5 молекул (фактор X_3) у складі структурної формули геоцементу. У якості вихідних параметрів вибрані: технологічна в'язкість, не більше 200 мм; адгезія до дерев'яної основи, не менше 0,6 МПа; втрата маси, не більше 7%; температура димових газів, не вище 260 °С; індекс розповсюдження полум'я не більше 5 (табл. 8.1).

Таблиця 8.1

Матриця експерименту та її математична реалізація

Точки плану	Фактори варіювання в кодованих та натуральних одиницях						Вихідні параметри				
	X_1	X_2	X_3	Кількість молекул Al_2O_3	Кількість молекул SiO_2	Кількість молекул H_2O	Ø, мм	A, МПа	Δm, %	$T_{дг}$, °С	I
1	0,50	0,00	0,50	1,0	4,0	22,5	196	1,8	8,0	200	5,7
2	0,00	0,50	0,50	0,8	5,0	22,5	212	2,0	9,0	210	7,0
3	0,00	0,00	1,00	0,8	4,0	25,0	224	1,5	12,0	215	9,0
4	0,50	0,50	0,00	1,0	5,0	20,0	186	2,5	6,0	180	5,0
5	0,33	0,33	0,34	1,0	5,0	20,0	190	2,2	8,0	204	6,2
6	1,00	0,00	0,00	1,2	4,7	21,7	182	2,0	11,0	218	7,8
7	0,00	1,00	0,00	0,8	6,0	20,0	190	1,0	15,0	235	12,0

В результаті математичного моделювання отримані математичні моделі у вигляді рівнянь регресії (8.1–8.5) та побудовані тернальні поверхні вихідних параметрів в залежності від змін варійованих факторів (рис. 8.1).

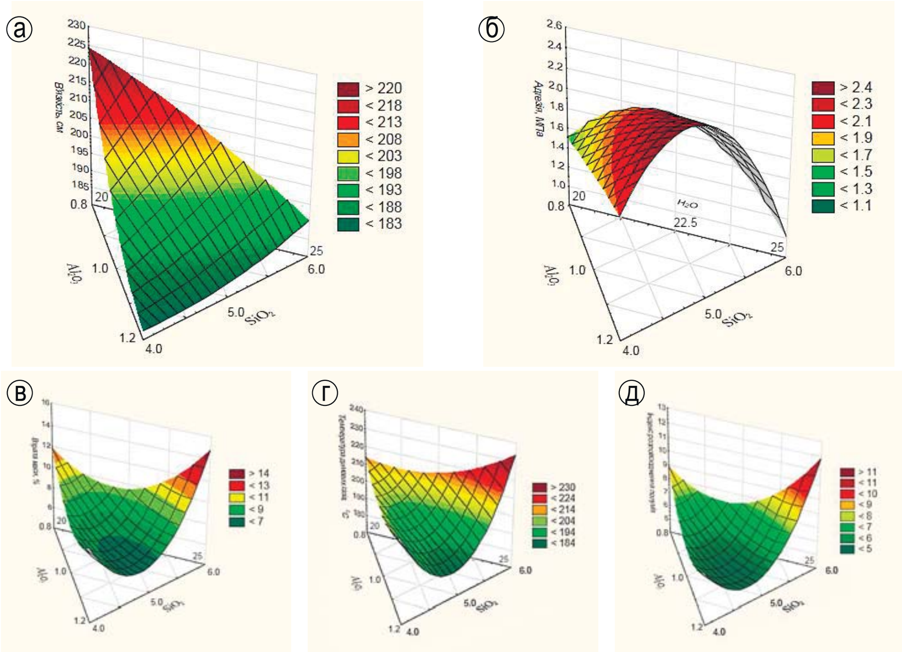


Рис. 8.1. Тернальні поверхні зміни показників технологічної в'язкості, мм (а) та адгезії, МПа (б), втрати маси, % (в), температури димових газів, °С (г) та індекса розповсюдження полум'я (д) в залежності від кількості основних оксидів у складі ЛАЗ

Рівняння регресії:

- в'язкість, мм:

$$V=182.45x+200.45y+224.45z-29.09xy-37.09xz-9.09yz \quad (8.1)$$

- температура димових газів,

°С: $$V=.216.91x+23391y+213.91z-164.18xy-44.18xz-38.18yz \quad (8.2)$$

- втрата маси, %:

$$V=10.86x+14.86y+11.86z-25.27xy-11.27xz-15.27yz \quad (8.3)$$

- адгезія, МПа:

$$V=2.01x+1.01y+1.51z+3.86xy+0.06xz+2.86yz \quad (8.4)$$

- індекс розповсюдження полум'я:

$$V=0.69x+11.89y+8.89z-17.51xy-8.71xz-11.91yz \quad (8.5)$$

Із аналізу математичних моделей слідує, що вплив варійованих факторів на вихідні параметри взаємопов'язаний. Так при одночасному збільшенні кількості молекул Al_2O_3 від 0,8 до 1,2, молекул H_2O від 20 до 25 та зменшенні кількості молекул SiO_2 від 6 до 4 технологічна вязкістьдисрерсій зменшується (рис. 8.1, а); а при одночасному збільшенні молекул Al_2O_3 від 0,8 до 1,0, молекул H_2O від 20 до 22,5 та кількості молекул SiO_2 від 4 до 5 показники адгезії до дерев'яного

підкладу підвищуються. Оптимальним є склад ЛАЗ виду $Na_2O·Al_2O_3·6SiO_2·20H_2O$, який повністю задовольняє вимогам нормативних рівнів а саме: втрата маси не менше 7%, температура димових газів не більше 200 °С, індекс розповсюдження полум'я не вище 5.

Уведення до складу ЛАЗ оптимального складу $Na_2O·Al_2O_3·6SiO_2·20H_2O$ модифікаторів, вибраних із ряду - глинозем, глиноземистий цемент та гідроксид алюмінію в кількості 5, 10 і 15 % від маси ЛАЗ суттєво покращує вогневі властивості покриття [330].

Аналіз вогневих випробувань [331] показав, що при дії полум'я пальника на незахищену деревину сталося займання і загоряння зразка, яке призвело до високого росту початкової температури газоподібних продуктів горіння і втрати маси (більше 78%). Для зразка ЛАЗ, що вміщує до 15% гідроксиду алюмінію, температура газоподібних продуктів горіння склала Т < 185 °С, а втрата маси – 4,4% (рис. 8.2).

Коефіцієнт димоутворення в режимі горіння для зразків деревини сосни,

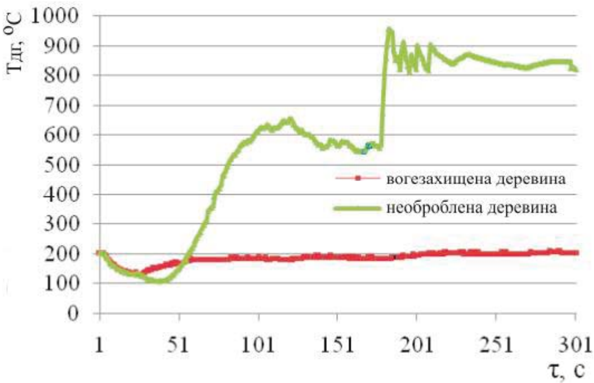


Рис. 8.3 Динаміка наростання температури газоподібних продуктів горіння при випробуваннях на визначення горючості зразків деревини

захищених покриттям, склав – 84,9, а для зразків з незахищеною деревини – 549,8 а в режимі тління – 256,4 і 819,3 відповідно (табл. 8.4).

Індекс поширення полум'я по поверхні необробленого зразка деревини склав 56,7. Під час випробувань зразків деревини з модифікованим ЛАЗ було встановлено, що зразок загорівся тільки на 890 с, поширення полум'я по поверхні відбулося на першій ділянці, максимальна температура димових газів становила 82 °С за час більше ніж в 2,5 рази, а індекс поширення полум'я знизився в 6,5 рази.

Результати випробування горючості вогнезахищеної деревини показали зменшення втрати маси на 94%, температури газоподібних продуктів горіння на 80% в порівнянні з необробленою деревиною, і на 93% і 23% відповідно по

Таблиця 8.2

Результати визначення горючості та димоутворення зразків деревини

Зразок деревини	Горючість		Димоутворення	
	Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, °С	Втрата маси зразка, %	Коефіцієнт димоутворення, м²/кг	
			В режимі горіння	В режимі тління
Необроблений (НО)	952	78	549,8	819,3
Вогнезахищений (ВЗ)	185	4,4	84,9	256,4
Нормативне значення	≤ 260	< 60	$50 < D_m < 500$	$50 < D_m < 500$

нормативним показникам. Димоутворення вогнезахищеної деревини зменшилась порівняно з необробленою деревиною на 84% в режимі горіння і на 69% в режимі тління, а по нормативним показникам на 83% і 49% відповідно. Індекс поширення полум'я у вогнезахищеної деревини знизився в 7 разів порівняно з необробленою деревиною (табл. 8.3).

Таблиця 8.3

Час поширення полум'я по поверхні деревини по контрольних точках

Зразок деревини	Тдг, °С		Час проходження полум'я ділянків зразків, с										Час досягнен-ня максимальних значень Тдг,с	Довжина пошкоджень зразка мм	Індекс розповсюдження полум'я
	T_1	T_{max}	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9			
НО	88	367	21	25	5	22	48	47	32	45	99	32	121	298	56,7
ВЗ	91	106	890	-	-	-	-	-	-	-	-	-	288	15	4,2

Результати досліджень з визначення втрати маси зразків (Δm, %) та приросту максимальної температури газоподібних продуктів горіння (Δt, °С) необробленої деревини та вогнезахищеної модифікованим ЛАЗ наведено на рис. 8.3, 8.4.

Дослідження показали [332], що при одноразовому нанесенні модифікованого ЛАЗ (витрата 280 г/м²) деревина відноситься до матеріалів середньої займистості. Така кількість покриття не забезпечує необхідного шару і потребує повторного нанесення. При початковій температурі газоподібних продуктів горіння Т = 200 ºС, при дії полум'я пальника на вогнезахищений зразок з двократним та трикратним нанесенням на її поверхню модифікованого геоцементу, температура газоподібних продуктів горіння становила Т = 185 ºС. Ще більшу ефективність показало додавання у композицію неорганічних добавок (крива 4).

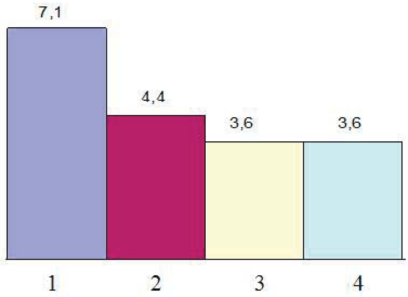


Рис. 8.3 Результати втрати маси зразків Δm, % з витратою покриття: 1 – 280 г/м², 2 – 430 г/м², 3 – 530 г/м², 4 – 630 г/м²

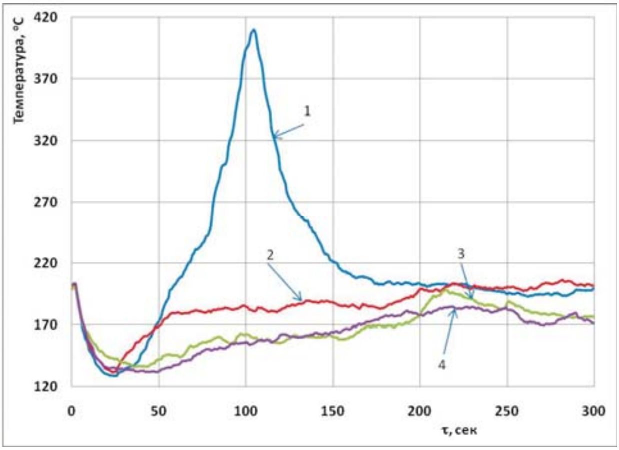


Рис. 8.4 Динаміка наростання температури димових газів при випробуваннях деревини з витратою покриття: 1 – 280 г/м², 2 – 430 г/м², 3 – 530 г/м², 4 – 630 г/м²

Для встановлення оптимальної кількості ЛАЗ на деревині, за умови досягнення мінімальної втрати маси зразка під час випробувань з визначення горючості за стандартною методикою, в якості об'єкту досліджень використовували деревину сосни оброблену модифікованим ЛАЗ. Результати оптимізації наведено на рис. 8.5.

У результаті проведеного комп'ютерного моделювання визначено оптимальну кількість модифікованого ЛАЗ, що забезпечує виконання поставленої задачі, а саме 420,0 г/м² деревини.

На рис. 8.6 приведено вигляд зразків деревини після вогневого впливу. У результаті проведення дослідження з визначення групи горючості деревина, вогнезахищена модифікованим ЛАЗ, визначена як важкогорюча та важкозаймиста.

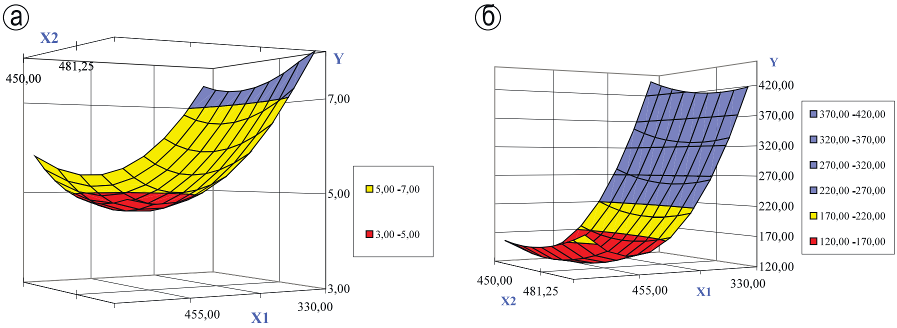


Рис. 8.5. Результати моделювання оптимального складу ЛАЗ на деревині: X1 – кількість покриття, $г/м^2$, X_2 – густина деревини, $кг/м^3$:
а – втрата маси при вогневих випробуваннях, %;
б – температура димових газів, ºС

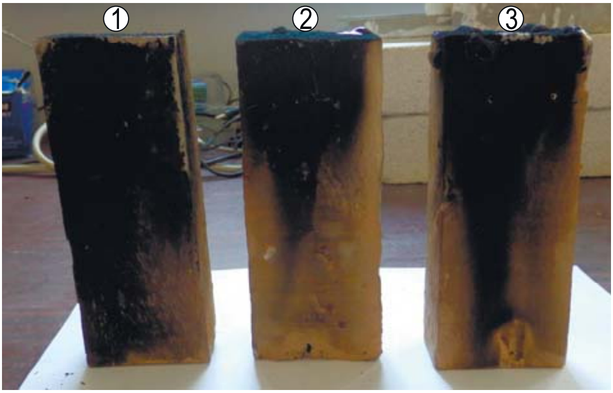


Рис. 8.6 Вигляд зразків деревини після вогневого впливу:
1 – зразок з одношаровим нанесенням ЛАЗ (витрата 280 $г/м^2$),
2 – зразок з двошаровим нанесенням ЛАЗ (витрата 430 $г/м^2$),
3 – зразок з тришаровим нанесенням ЛАЗ (витрата 530 $г/м^2$)

8.2 Структуроутворення ЛАЗ

Для отримання ефективних покриттів, призначених для захисту деревини від займання та горіння важливм є розуміння механізмів керуванням фазовим складом новоутворень штучного каменю на основі ЛАЗ у напрямку формування пористої струтури низької теплопровідності в умовах дії перемінних температурних полів.

У роботах [333, 334] відмічено, що у ЛАЗ складу $Na_2O·Al_2O_3·6SiO_2·20H_2O$, отриманого на основі метакаоліну та каоліну, спучення в інтервалі температур 423...513 К відбувається за рахунок дегідратації гейландиту та інших цеолітоподібних

фаз. По даним ДТА (рис. 8.7) в інтервалі температур 403...483 К відбувається дегідратація гейландиту та усингіту. Після термообробки ЛАЗ та гранул при температурі 423 К у складі основних фаз, які відповідають за процес спучення, виявлені дифракційні сплески гейландиту та усингіту: (Ca, Na_2){$Al_2Si_6O_{16}$}·$5H_2O$ (d=0,886; 0,84; 0,78; 0,67; 0,52; 0,44; 0,398; 0,392; 0,367; 0,339; 0,328; 0,315; 0,297; 0,252 нм) і $Na_4Al_2Si_6O_{17}$·H_2O (d=0,667; 0,635; 0,563; 0,493; 0,430; 0,418; 0,384; 0,372; 0,318; 0,296; 0,283; 0,269; 0,248; 0,241; 0,227; 0,212; 0,207; 0,202; 0,199; 0,192; 0,187; 0,180; 0,174; 0,171; 0,166; 0,157 нм) (рис. 8.8).

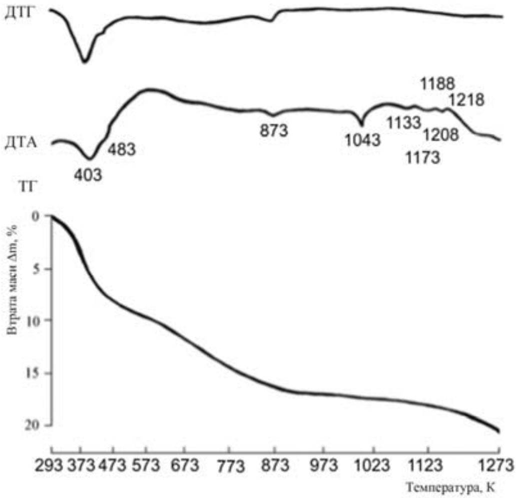


Рис. 8.7 Дериватограма штучного каменю складу $Na_2O·Al_2O_3·6SiO_2·20H_2O$

Внаслідок їх дегідратації утворюється широкопориста структура з хаотичним розташуванням дрібних і крупних пор в об’ємі матеріалу (рис. 8.9, 423 К). При даній температурі обробки в об’ємі створюються умови для синтезу гідрослюдистих мінералів: пірофіліту $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ (d=0,46; 0,417; 0,387; 0,334; 0,304; 0,252; 0,240; 0,229; 0,214; 02,207; 0,204; 0,188; 0,183; 0,164; 0,162; 0,157 нм) і парагоніту $NaAl_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$ (d=0,48; 0,43; 0,422; 0,401; 0,318; 0,304; 0,279; 0,252; 0,241; 0,234; 0,218; 0,209; 0,192; 0,182; 0,167; 0,160; 0,150 нм). Також фіксується натрієвий цеоліт $(NaAlSiO_4)_{12}·27H_2O$ (d=0,88; 0,711; 0,635; 0,551; 0,505; 0,436; 0,411; 0,390; 0,371; 0,329; 0,308; 0,298; 0,275; 0,269; 0,262; 0,252; 0,241; 0,237; 0,229; 0,224; 0,218; 0,213; 0,211; 0,209; 0,206; 0,192; 0,191; 0,184; 0,174; 0,169; 0,167; 0,166; 0,163; 0,160 нм) і накрит α-$2NaAl_2·3H_2O$ (d=0,54; 0,392; 0,370; 0,337; 0,311; 0,282; 0,266; 0,263; 0,254; 0,250; 0,230; 0,225; 0,215; 0,207; 0,195; 0,191; 0,184; 0,183; 0,172; 0,164 нм) у вигляді пластинчато-голчатих кристалів, які армують внутрішній простір гранули (рис. 8.9, 423 К). Окрім зазначених фаз присутні реліктові відображення каоліну

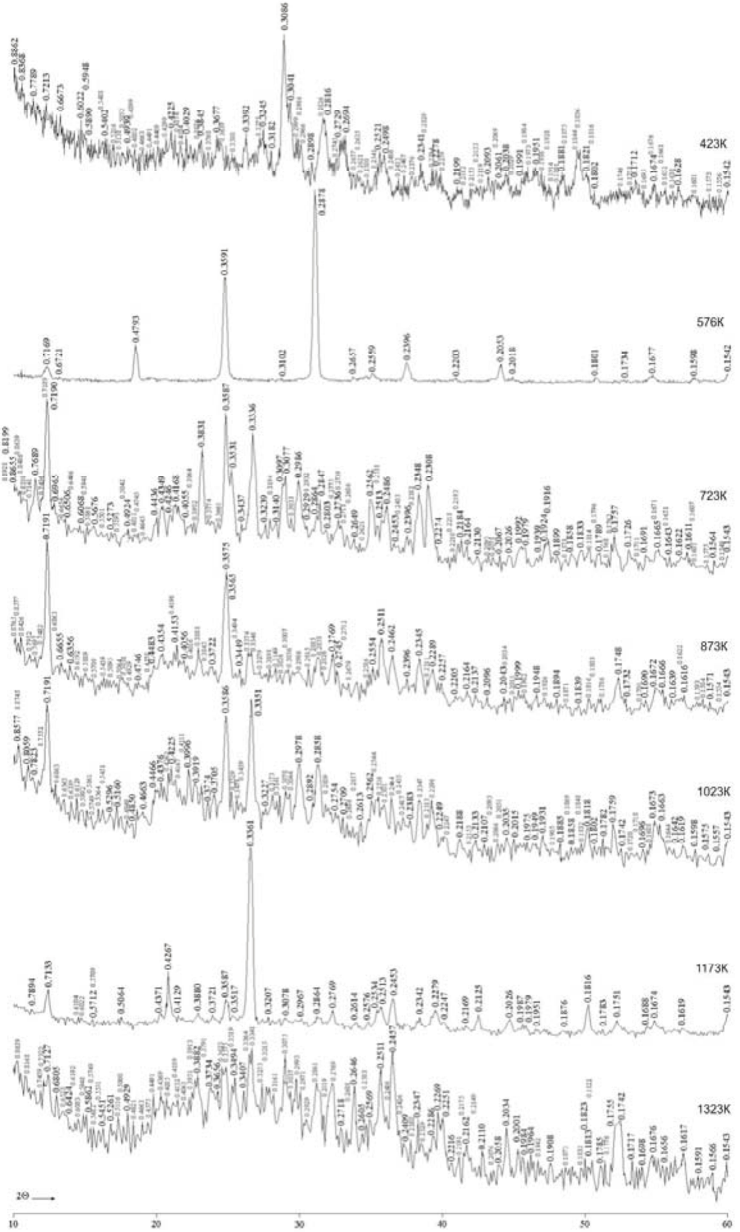


Рис. 8.8 Рентгенограми штучного каменю складу $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2{\cdot}20H_2O$ *за умов термообробки в діапазоні температур 423…1323 К*

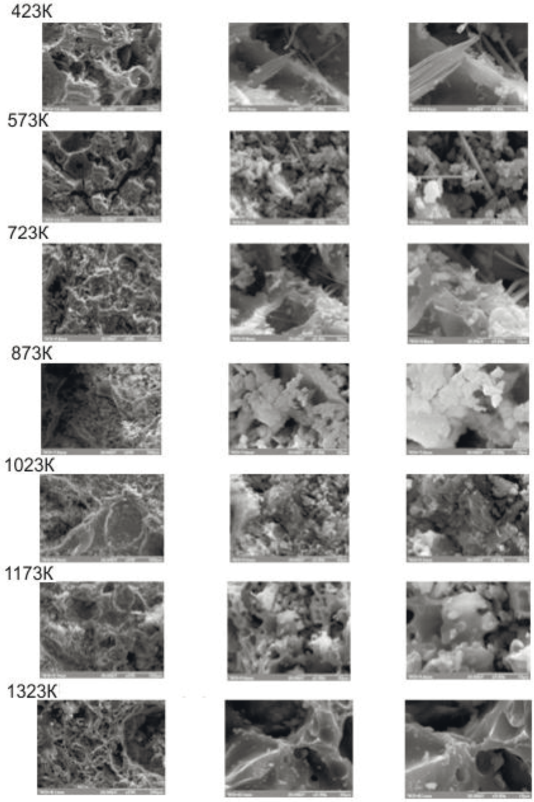


Рис. 8.9 Електронні мікрофотографії поверхні сколу штучного каменю складу $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2{\cdot}20H_2O$ *за умов термообробки в діапазоні температур 423…1323 К*

γ-$Al[Si_2O_5]{\cdot}(OH)_4$ (d=0,713;0,449; 0,417; 0,410; 0,385; 0,249; 0,238; 0,223; 0,229; 0,224; 0,218; 0,213; 0,199; 0,194; 0,189; 0,171; 0,168; 0,166; 0,154 нм), дегідратація якого відбувається при температурах (-)792, 873 і 1043 К (рис. 8.7), а також незначні включення фожазиту, шабазиту та морденіту [308].

Подальше підняття температури обробки до 573 К сприяє утворенню менш пористої структури з характерним чередуванням дрібних і крупних пор. У мікроструктурі ЛАЗ відмічено достатньо велику кількість пластинчатих кристалів гідрослюд і морфологічні зміни в голчатих кристалах накриту (рис. 8.9, 573 К) (d=0,716; 0,359; 0,310; 0,255; 0,173; 0,167 нм) з переходом її у кристали дикіту β-$2NaAl_2{\cdot}3H_2O$ (d=0,72: 0,48; 0,359; 0,256; 0,239 нм) (рис. 8.8, кр. 2).

При обробці ЛАЗ за температури 573 К відмічено перше поліморфне перетворення, а саме: перехід накриту (α-$2NaAl_2{\cdot}3H_2O$) в дикіт (β-$2NaAl_2{\cdot}3H_2O$). При температурі обробки 723 К відбувається зворотне перетворення дикіту в

накрит (d=0,714; 0,443; 0,416; 0,359; 0,340; 0,307; 0,253; 0,2305; 0,198; 0,192; 0,178; 0,167; 0,161 нм), а також фіксується наявність кристалів пірофіліту (d=0,46; 0,416; 0,334; 0,303; 0,251; 0,240; 0,231; 0,207; 0,203; 0,189; 0,183; 0,164; 0,157 нм), інші фази знаходяться у приховано – кристалічному стані (рис. 8.8, кр. 3).

При даній температур обробки відбуваються значні зміни структури матеріалу – спостерігається її ущільнення та зменшення товщини міжпорових перегородок; відбувається збільшення в розмірах кристалів накриту та зменшення в розмірах пластинок алюмінатних гідрослюд – арагоніту та пірофіліту (рис. 8.12, 723 К). Незначний ендоефект при температурі (-)723 К (рис. 8.7) пов'язаний з частковою дегідратацією каоліну та натрієвого цеоліту.

Подальше підвищення температури до 873 К суттєво не впливає на зміну фазового складу, відмічається збільшення ЛАЗ у розмірах за рахунок дегідратації каоліну та вищезазначених цеолітних фаз та появи скловидної складової за рахунок утворення β-SiO_2 (d=0,424; 0,334; 0,246; 0,228; 0,197; 0,181; 0,166 нм) (рис. 8.8, кр. 4). Кристали накриту зрощуються з кристалами алюмінатних гідрослюд (рис. 8.9, 873 К; рис. 8.10, 873 К).

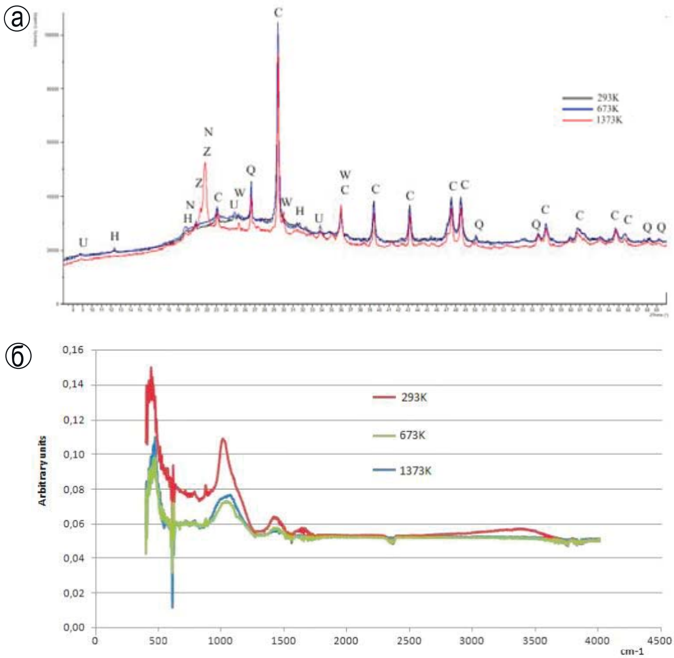


Рис. 8.10. Результати моделювання оптимального складу ЛАЗ на деревині: Х1 – кількість покриття, г/м², X_2 – густина деревини, кг/м³:
а – втрата маси при вогневих випробуваннях, %;
б – температура димових газів, °С

При температурі обробки 1023 К ЛАЗ ще більше збільшуються в своїх розмірах за рахунок повної дегідратації каолініту та накриту з переходом його в нефелін β-$Na[AlSi_3O_8]$ (d=0,314; 0,260; 0,250; 0,241; 0,224; 0,215; 0,205; 0,190; 0,188; 0,185; 0,180; 0,178; 0,166 нм), відбувається зменшення кристалів у розмірах, та починається чітке формування міжпорових перегородок (рис. 8.9, 1023 К). Серед незмінних фаз відмічено наявність пірофіліту (d=0,46; 0,416; 0,387; 0,335; 0,304; 0,252; 0,241; 0,229; 0,213; 0,207; 0,204; 0,188; 0,183; 0,164; 0,162; 0,157 нм). Скловидна складова представлена з'єднаннями $NaAlSiO_4$ (d=0,43; 0,261; 0,223; 0,213; 0,169; 0,165 нм) із α-SiO_2 (d=0,443; 0,343; 0,225; 0,231; 0,222; 0,205; 0,185; 0,171; 0,157 нм) (рис. 8.8, кр. 5). При даній температурі обробки відмічено поліморфний перехід β-SiO_2 у α-SiO_2 та α-$2NaAl_2{\cdot}3H_2O$ і β-$Na[AlSi_3O_8]$.

Підвищення температури до 1173 К призводить до подальшого збільшення об'єму ЛАЗ і та гранул і перебудови пор в сторону зменшення їх розміру (рис. 8.9, 1123 К). Цей процес відбувається за рахунок повної дегідратації цеолітних фаз при температурах (-)1133, 1173 і 1208 К (рис. 8.7) з утворенням кіаніту $Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ (d=0,437; 0,380; 0,320; 0,296; 0,270; 0,261; 0,251; 0,236; 0,227; 0,220; 0,216; 0,202; 0,193; 0,175; 0,162 нм), екзоефект при температурі (+)1188 К, і початком кристалізації альбіту $NaAlSi_3O_8$ (d=0,57; 0,388; 0,372; 0,336; 0,321; 0,296; 0,251; 0,245; 0,228; 0,224; 0,217; 0,212; 0,198; 0,187; 0,182 нм). Екзоефект при температурі (+)1218 К. Скловидна частина збільшується за рахунок поліморфного перетворення α-SiO_2 у α-тридиміт (d=0,437; 0,412; 0,372; 0,321; 0,277; 0,228; 0,195; 0,188; 0,169; 0,162 нм) та утворення скла складу $Na_4Al_2Si_2O_9$ (d=0,42; 0,258; 0,182; 0,167 нм) (рис. 8.8, кр. 7).

При підвищенні температури обробки до 1323 К відбувається максимальне збільшення ЛАЗ в розмірах за рахунок поризації міжпорових перегородок внаслідок дегідратації пірофіліту (рис. 8.9, 1323 К). До основних кристалічних фаз можна віднести з'єднання альбіту (d=0,642; 0,586; 0,556; 0,469; 0,406; 0,388; 0,373; 0,362; 0,369; 0,336; 0,228; 0,198; 0,194 нм), жадеїту $NaAl(SiO_3)_2$ (d=0,619; 0,449; 0,428; 0,325; 0,310, 0,292; 0,283; 0,268; 0,225; 0,221; 0,215; 0,206; 0,203 нм) і кіаніту (d=0,380; 0,338; 0,321; 0,304; 0,297; 0,261; 0,251; 0,235; 0,227; 0,222; 0,216; 0,200; 0,196; 0,194; 0,176; 0,162; 0,159 нм). Скловидна фаза представлена α-тридимітом (d=0,437; 0,413; 0,373; 0,322; 0,293; 0,277; 0,249; 0,228; 0,211; 0,207; 0,195; 0,188; 0,177; 0,169; 0,162; 0,159 нм) та сумішшю стекол складу $NaAlSi_3O_8$ (d=0,64; 0,406; 0,380; 0,366; 0,320; 0,297; 0,265; 0,256; 0,232; 0,183; 0,167 нм), $Na_4Al_2Si_2O_9$ (d=0,420; 0,258; 0,210, 0,182; 0,167 нм) $Na_6Al_4Si_4O_{17}$ (d=0,421; 0,257; 0,210; 0,182; 0,167 нм) (рис. 8.8, кр. 7).

Уведення до складу ЛАЗ наповнювачів: алюмосилікатних гранул і вапняку суттєво вплине на процес структуроутворення штучного каменю як в момент формування та тверднення покриття за нормальних умов, так і в момент дії температур [335]. При твердненні покриття (склад №3, табл. 8.1 при температурі 293 К на кривій РФА (рис. 8.10, а) відмічені інтенсивні дифракційні відображення кальциту $CaCO_3$ (d=0,385; 0,303; 0,249; 0,228; 0,191; 0,187; 0,162; 0,160; 0,152; 0,147;

0,144; 0,142; 0,135 нм) і кварцу β-SiO_2 (d=0,426; 0,334; 0,181; 0,167; 0,163; 0,138 нм). Дифракциійні всплески цеолітоподібних фаз гейландиту $(Ca, Na_2)\{Al_2Si_6O_{16}\}\cdot 5H_2O$ (d=0,886; 0,84; 0,78; 0,67; 0,52; 0,44; нм) і уссингіту $Na_4Al_2Si_6O_{17}\cdot H_2O$ (d=0,563; 0,493; 0,430; 0,418; нм) незначні.

Наявність кварцу підтверджується сильними смугами поглинання 468, 804 и 1098 $см^{-1}$; гейландита – смугами 602 і 1212 $см^{-1}$, які характерні для деформаційних коливань зовнішньотетраедних зв'язків O-T-O і валентних коливань зв'язку O-T (T=Si, Al). Наявність цеолітної води підтверджується широкою 3400 $см^{-1}$ і вузькою 3750 $см^{-1}$ смугами коливань OH-групи, а наявність деформаційних коливань молекул води відмічено при смузі 1645 $см^{-1}$.

По даним ДТА (рис. 8.11) відмічено видалення зі структури покриття фізично зв'язаної води – ендоефект при температурі (-)373 К, а також цеолітної води зі структури гейландита та уссінгита – ендоефект при температурі 598 К. Відмічено

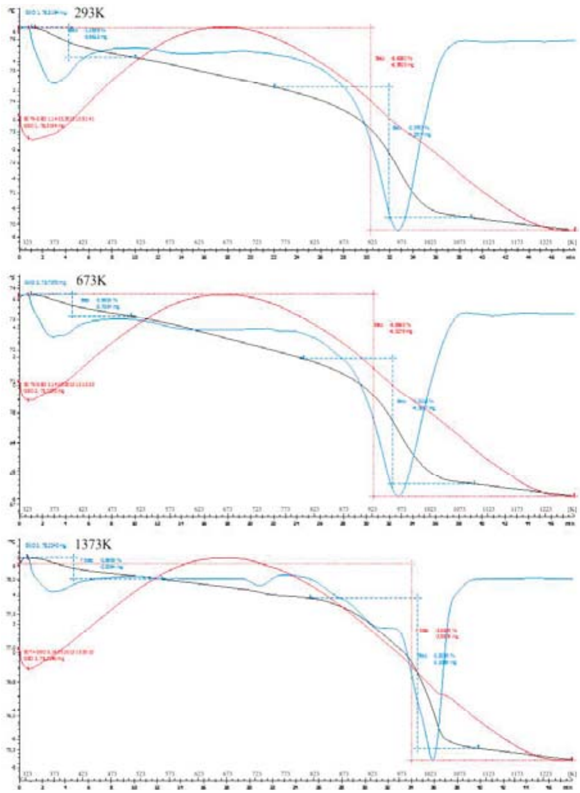


Рис. 8.11 Дериватограмми захисного покриття після вогневого впливу

сильний ендоефект при температурі (-)953 К, який характерний для дегідратації кальциту та зміщений в область низьких температур за рахунок підвищеної лужності середовища. Наявність слабкого екзоефекту при температурі (+)1133 К свідчить про початок кристалізації воластоніту.

Наявність данних фаз підтверджено результатами ІЧС (рис. 8.13, б) – в інтервалі смуг 880 і 1420 $см^{-1}$ відмічені коливання, які характерні для йона CO^{2-}, а при 570 $см^{-1}$ – коливання зв'язку Са-О.

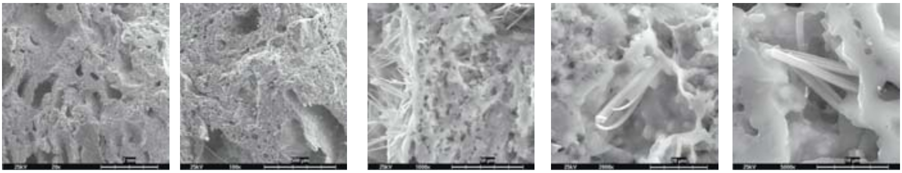
Мікроструктура штучного каменю (рис. 8.12, рис. 8.13) дрібнопориста, характеризується включенням незначної кількості середніх пор, розділених одна від одної досить товстими перегородками алюмосилікатного складу с включенням голчасто-волокнистих кристалів волластоніту.

Фазовий склад покриття при дії температури 673 К суттєво не змінюється в порівнянні з фазовим складом, зафіксованим при температурі 293 К. На кривій РФА (рис. 8.10, а) відмічені інтенсивні дифракційні відображення кальциту (d=0,385; 0,303; 0,228; 0,191; 0,187; 0,162; 0,160; 0,152; 0,147 нм) і кварцу β-SiO_2 (d=0,426; 0,334; 0,181; 0,167; 0,153; 0,138 нм). Дифракційні всплески цеолітоподібних і гідрослюдистих фаз гейландиту, усингіту та пірофіліту (рис. 8.8, 723 К) незначні. Відмічено включення накриту (d=0,716; 0,443; 0,416; 0,359; 0,340; 0,307 нм). Наявність зафіксованиз фаз підтверджують результати ІЧС (рис. 8.13, б) – в інтервалі смуг 880 и 1420 $см^{-1}$ присутні коливання, які характерні для йонів CO^{2-}, а при 570 $см^{-1}$ – коливання зв'язку Са-О. Наявність β-SiO_2 характеризується сильними смугами поглинання 468, 804 и 1098 $см^{-1}$. Наявність хімічно зв'язаної води, з частково продегідратованих фаз, підтверджується широкою 3400 $см^{-1}$ і вузькою 3750 $см^{-1}$ смугами коливань ОН-груп, а наявність деформаційних коливань молекул води полосою 1645 $см^{-1}$. По даним ДТА (рис. 8.11) видалення зі структури покриття фізично зв'язаної води підтверджується наявністю ендоефектів при температурах (-)373 і 423 К, а цеолітної води – ендоефектом при температурі 623 К. Фіксується незначний ендоефект при температурі (-)773 К, який підтверджує утворення накриту α-$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Відмічено сильний ендоефект при температурі (-)953 К, який характерний для дегідратації кальциту та зміщений в область низьких температур за рахунок підвищеної лужності середовища. Наявність слабкого екзоефекту при температурі (+)1133 К свідчить про початок кристалізації воластоніту.

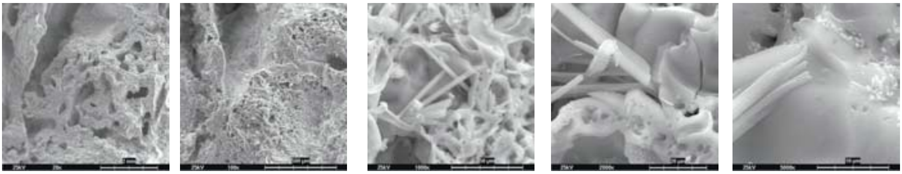
Мікроструктура штучного каменю (рис. 8.12; рис. 8.13) середньопориста, характеризується включенням незначної кількості середніх пор, розділених одна від одної досить товстими перегородками алюмосилікатного складу; пори заростать голчато-волокнистими кристалами волластоніту.

Фазовый склад покриття при температурі 1373 К досить суттєво відрізняється від попередніх. На кривой РФА (рис. 8.10, а) фіксуються інтенсивні дифракційні відображення кальциту (d=0,303; 0,249; 0,191; 0,187; 0,162; 0,160 нм) і α-тридиміту (d=0,439;0,412; 0,325; 0,249; 0,2281; 0,213; 0,187; 0,176; 0,162; 0,152; 0,138 нм). Помічено утвореня нефеліну β-$Na[AlSi_3O_8]$ (d=0,499; 0,430; 0,417; 0,383; 0,325; 0,303; 0,264; 0,256 нм) і воластоніту β-CS (d=0,405; 0,385; 0,352; 0,297; 0,280;

293 K – на краю зразка



673 K – посередині зразка



1373 K – в центрі зразка



Рис. 8.12 Електронні мікрофотографії поверхні відколу захисного покриття після вогневого впливу

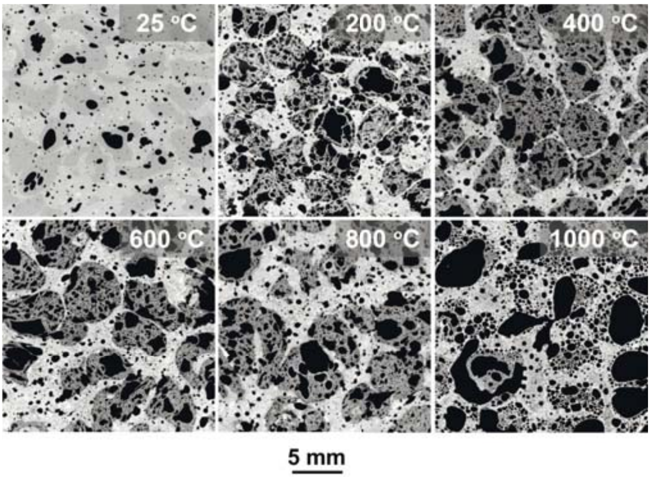


Рис. 8.13 Електронні мікрофотографії поверхні сколку штучного каменю складу $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 20H_2O$ *з гранулами такого ж скду за умов термообробки в діапазоні температур 298…1273 K*

0,255; 0,234; 0,229; 0,218; 0,192 нм). Наявність даних фаз підтверджується результатами ІЧС (рис. 8.10, б) – в інтервалі смуг 880 і 1420 см$^{-1}$ присутні коливання, які характерні для йону CO^{2-}, а при 570 см$^{-1}$ – коливання зв’язку Са-О. Наявність α-тридиміту підтверджується сильними смугами поглинання 468, 804 і 1098 см$^{-1}$. Наявність нефеліну – смугами частот 602 і 1212 см$^{-1}$, які характерні для деформаційних коливань зовнішньо тетраедричних зв’язків О-Т-О і валентних коливань зв’язку О-Т (T=Si, Al). Наявність воластоніту підтверджується асиметричними коливаннями зв’язку υas(O-Si-O) і υ_{as}(Si-O-Si): 904; 925; 1019; 1087 см$^{-1}$; симетричними коливаннями υ_s(O-Si-O) і υ_s(Si-O-Si): 566; 642; 650 см$^{-1}$ та деформаційними коливаннями звязку δ(Si-O): 452; 471; 508 см$^{-1}$. Наявність залишків цеолітної та гідрослюдистої води – широкою 3400 см$^{-1}$ і вузькою 3750 см$^{-1}$ смугами коливань ОН-груп, та наявністю деформаційних коливань молекул води при смузі 1645 см$^{-1}$. Інтенсивність коливань ОН-груп значно менша в порівнянні з інтенсивностями коливань зафіксованих при температурах 293 і 673 К. По даним ДТА (рис. 8.11) відмічено видалення зі структури пористого матеріалу фізично зв’язаної води – ендоефект при температурі (-)373 К, а також хімічно зв’язаної води з гідрослюди складу пірофіліту $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ – ендоефекти при температурах 733 і 903 К. Відмічено сильний ендоефект при температурі (-)953 К, який характерний для дегідратації кальциту та зміщений в область низьких температур за рахунок підвищеної лужності середовища. Наявність слабкого екзоефекту при температурі (+)1133 К свідчить про початок кристалізації воластоніту.

Мікроструктура штучного каменю (рис. 8.12; рис. 8.13) більш щільна, дрібнопориста. У порах відмічено наявність ромбоедричних кристалів кальциту, голчато–волокнистих кристалів волластоніту і кристалів у вигляді базальних табличок, характерних для нефеліну.

Формування пористої структури, що відбувається при швидкому нагріванні покриття на основі ЛАЗ, уявляє собою функцію, в якій одночасно протікають взаємопов’язані процеси зародження пор, їх зростання, евакуації великих пор з внутрішнього (твердого) простору матеріалу, що знаходиться в піропластичному стані до кордону розділу «матеріал–повітря» з подальшою їх фіксацією в структурі матеріалу [336].

Основним джерелом газової фази для поризації ЛАЗ і покриття на його основі є наявність хімічно зв’язаної води в цеолітоподібних продуктах гідратації – гейландиті та усингіті [322, 333]. Однією з умов зростання пори в приповерхневому шарі матеріалу, що знаходиться в піропластичному стані, є збільшення кількості парів води, що може бути досягнуто злиттям пор або дифузійним перенесенням парогазової фази в пору матеріалу внаслідок дегідратації гейландита та усингіта. На підставі вивчення руху бульбашок у в’язко–пластичних рідинах встановлена мала ймовірність зіткнення і злиття бульбашок газу (водяної пари) [378]. Рушійною силою дифузії є різниця концентрацій водяної пари Сп, що виділяється в процесі дегідратації гейландиту, і знаходження парів води в порі Св. Якщо Сп<Св, то створюються умови для зростання пори, в іншому випадку пухирець розчиниться у в’язко–пластичному матеріалі, або відбудеться злиття бульбашок в одну велику

пору, яка вийде за поверхню матеріалу внаслідок перевищення тиску пари над щільністю розплавленої геоцементної маси. Критична величина радіусу пори визначається за відомим виразом:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma}{\frac{\Gamma \rho_{щас}}{100 \cdot M_\Gamma} RT - p_a} \tag{8.6}$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу;

Мг – маса розчиненого в ЛАЗ газу (водяної пари), %;

$\rho_{щас}$ – густина ЛАЗ;

$М_г$ – молекулярна маса газу (водяної пари);

R – газова постійна;

T – температура;

$p_а$ – атмосферний тиск.

Для вивчення впливу фізико–хімічних характеристик піропластичного стану ЛАЗ (в’язкість, поверхневий натяг, коефіцієнт дифузії, густина) і технологічних впливів (швидкість нагрівання, характер руху) на хід поризації розроблено модель дискретного зростання пори, сутність якої полягає в розчленуванні процесу зростання пори і впливів на неї елементарних, умовно взаємно незалежних операцій, що протікають при малих проміжках часу.

Модель дискретного зростання пори описується наступними рівняннями:

$$\begin{gathered}
r_{i+1}^3 + \frac{2\sigma_{i+1}}{p_a} r_{i+1}^2 = \alpha_i \frac{T_{i+1}}{T_i}\left(r_i^3 + \frac{2\sigma_i}{p_a} r_i^2\right) \\
\tau r = \frac{8}{3}\eta_{i+1}\int_{r_i}^{r} \frac{r^2 dr}{\alpha_i\left(p_a r_i^3 + 2\sigma_i r_i^2\right) - p_a r^3 - 2\sigma_{i+1} r^2} \\
\alpha i = 1 + C_B \frac{T_{i+1}\Delta\tau_{дифi}}{\eta_i^f\left(r_i^{0,5} + \frac{2\sigma_i}{p_a} r_i^{-0,5}\right)}
\end{gathered} \tag{8.7}$$

де r_i, r_{i+1}, T_i і T_{i+1} – відповідно радіуси і температури послідовно рівноважних з розплавом зневодненого ЛАЗ і пор;

τ_r – дискретний час зростання пори;

η_i – динамічна в’язкість зневодненого геоцементу, відповідна температурі T_i;

α_i – коефіцієнт надлишку газу (водяної пари) в порі;

$C_в$ і f – коефіцієнти, що характеризують дифузне перенесення;

$\Delta\tau_{дифi}$ – дискретний час дифузії газу (водяної пари) в пору.

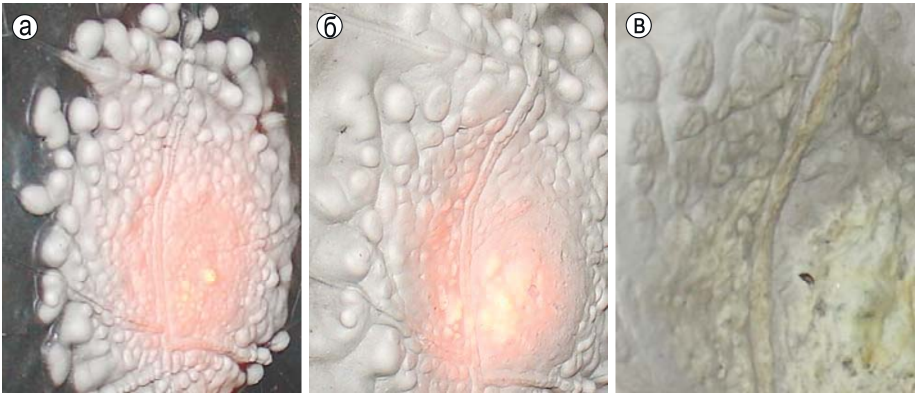


Рис. 8.14. Спучування (процес поризації) ЛАЗ гейландитового складу (односторонній нагрів): а - початок; б - середина; в - закінчення теплового впливу точковим джерелом тепла

Температура геоцементу (рис. 8.14), тобто його поверхні, що знаходиться в піропластичному стані, внаслідок одностороннього температурного нагріву, пов’язана зі швидкістю нагріву залежністю:

$$T_{i+1} = T_i - \frac{dT}{d\tau} \Delta\tau_{диф} \tag{8.8}$$

де $\frac{dT}{d\tau}$ – швидкість нагріву поверхні ЛАЗ.

Із отриманих експериментальних даних випливає, що для лужних алюмосилікатних розплавів при розмірах пор. r=10^{-4}…10^{-1} см, температурах T=423…1473 K, швидкостях нагріву $\frac{dT}{d\tau}$ =30…300 K, дискретному часі дифузії $\Delta\tau$=10^{-3}…10^{-1} с, чинником, лімітуючим швидкість росту пор, є швидкість масопереносу (дифузії) газової фази з розплаву в пору з утворенням розгалужених пористих структур (рис. 8.15).

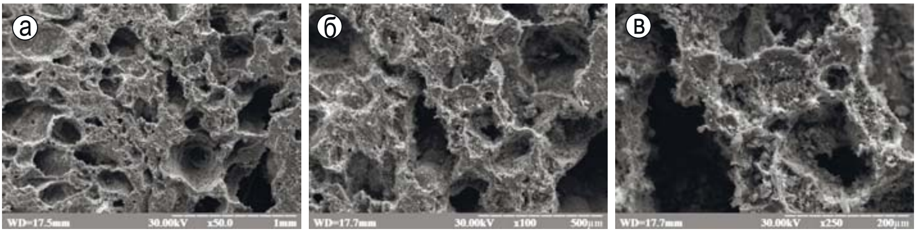


Рис. 8.15. Електронні мікрофотографії поверхні відколу ЛАЗ гейландитового складу після температурного впливу (а, б, в)

Для забезпечення необхідних швидкостей росту пор в лужному алюмосилікатному розплаві, газу (водяній парі) необхідно надати турбулентний характер руху, а також досягти оптимальної в'язкості розплаву ЛАЗ та функціонально пов'язаної з ним значенням коефіцієнта дифузії газу (водяної пари) у ЛАЗ.

У результаті рішення рівняння Клапейрона-Менделєєва для газу (водяної пари), що знаходиться в порах, і рівняння дифузійного потоку газу на пору, отримано диференціальне рівняння, що описує процес зростання пори при заданій швидкості $\frac{dT}{d\tau}$ нагріву поверхні ЛАЗ, різниці концентрацій газу в ЛАЗ і в порах, фактору турбулізації ЛАЗ в процесі спучування $Z_{\text{тур}}$:

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{dT^{r}}{d\tau}\frac{\left(r+\frac{2\sigma}{p_a}\right)}{3r+\frac{4\sigma}{p_a}}T^{-1} + G_1\Delta C Z_{\text{тур}} T^{f_з} e^{-\frac{B_з}{T}} \frac{r^{1,5}}{\left(r+\frac{2\sigma}{p_a}\right)^{0,5}\left(3r+\frac{4\sigma}{p_a}\right)} \qquad (8.9)$$

де $\frac{dr}{d\tau}$ – швидкість росту пори;

G_1, f_3 і B_3 – коефіцієнти, що враховують в'язкісні і дифузійні властивості досліджуваного ЛАЗ;

ΔC – різниця концентрацій газу в ЛАЗ і порах;

$Z_{\text{тур}} = \frac{V\,0,75}{L\,0,25}$ – фактор турбулентності (V – швидкість руху розплаву лужного алюмосилікату;

L – маштаб турбулентності.

Однією з умов зростання пори є обов'язкове надходження в неї нових кількостей газу (водяної пари внаслідок дегідратації гейландиту). Проте можливі випадки, при яких збільшення тиску газу $\Delta_{pr,n}$ в порі внаслідок притоку (дифузії) в неї газу виявиться меншим за абсолютною величиною, чім падпадіння тиску $\Delta_{pr,T}$ в результаті охолодження газу в порі, тобто пора буде зменшуватись у розмірах. Виходячи з рівняння (8.9) визначимо критичне значення швидкості нагріву поверхні ЛАЗ, відповідне другій умові зростання пори $\Delta_{pr,n} > |\Delta_{pr,T}|$:

$$\frac{dT}{d\tau}кр = G_1\Delta C Z_{\text{тур}} T^{1+f_з} e^{-\frac{B_з}{T}} \frac{1}{r\left(1+\frac{2\sigma}{p_a r}\right)^{1,5}} \qquad (8.10)$$

При швидкостях нагріву поверхні ЛАЗ більших, ніж $\frac{dT}{d\tau}кр$ пори збільшуються в розмірі (рис. 8.16; рис. 8.17).

Кількість газу (водяної пари) n_1(моль), що виділився при дегідратації з поверхневого шару кристала гейландита та радіус бульбашки r_0(см), який може утворитися з цього газу, рівні:

$$n_1 = \frac{4\beta d_{\text{кр}}^3}{N\left(\dfrac{6M_{\text{гл}}}{\pi\rho_{\text{гл}}N}\right)^{2/3}} \qquad (8.11)$$

$$r_0 \approx 7{,}7\cdot 10^{-3}\cdot T^{-0{,}5} d_{\text{кр}}\beta^{0{,}5}$$

де $d_{\text{кр}}$ – приведений діаметр кристалу, см;
β – коефіцієнт форми кристалу;
$M_{\text{гл}}$ і $\rho_{\text{гл}}$ – молекулярна маса та густина кристалу гейландита;
N – число Авогадро.

Час повного розчинення бульбашок радіусом r_0 і їх кількість визначають швидкість насичення газом зневодненого ЛАЗ. Для оцінки часу розчинення бульбашки газу в розплавленому лужному алюмосилікаті виведено диференціальне рівняння, що описує цей процес:

$$\frac{dr}{d\tau} = -S_з Z_{\text{тур}} T^{0{,}5-f_1} e^{-\dfrac{B_з}{T}} \left(1 - \frac{4\pi}{3}\frac{r_0^2}{V_{\text{ща}}} r\right)^{0{,}5} \qquad (8.12)$$

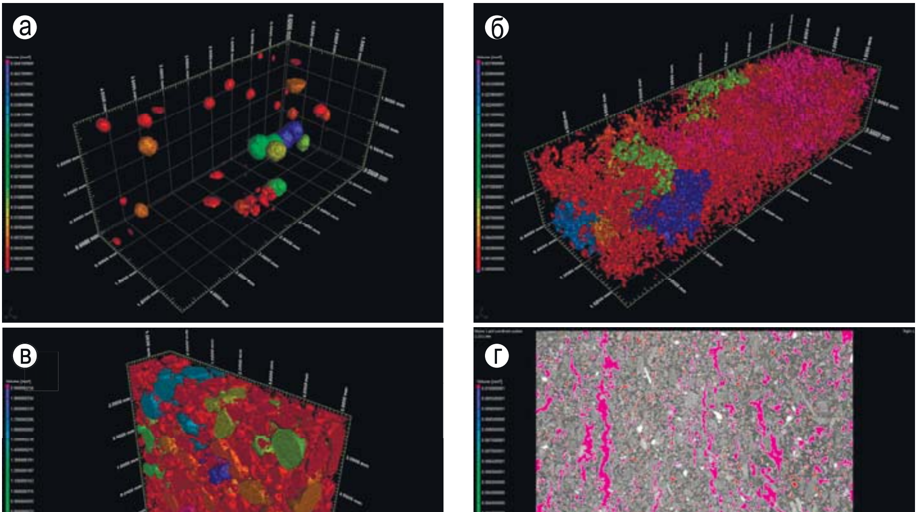


Рис. 8.16. Пороутворення ЛАЗ в залежності від швидкостії нагріву: а, б – великі та малі пори при тепературі 25 °С; в, г – великі та малі пори при температурі 1200 °С

Інтегрування рівняння (8.13) дозволяє визначити час повного розчинення бульбашки радіусом r_0:

$$\tau = \frac{S_4}{Z_{\text{тур}}} T^{f_1'} \frac{e^{-\frac{B_з}{T}}}{\left(\frac{2\pi}{3}\frac{r_0^2}{V_{\text{ща}}}\right)^{0,5}} \ln \left| \frac{1+\left(\frac{4\pi}{3V_{\text{ща}}}\right)^{0,5} r_0^{1,5}}{1-\left(\frac{4\pi}{3V_{\text{ща}}}\right)^{0,5} r_0^{1,5}} \right| \quad (8.13)$$

де S_3, S_4, f_1, f_1' і B_3 – коефіцієнти, які враховують фізико-хімічні показники властивостей розплаву лужного алюмосилікату та газу;

$V_{\text{ща}}$ – об’єм щільного ЛАЗ, який приходиться на один кристал гейландиту, який визначається за формулою

$$V_{ща} = 38,048 \frac{d_{кр}^3}{Гл} см^3;$$

$Г_л$ – масова доля гейландиту в ЛАЗ, %.

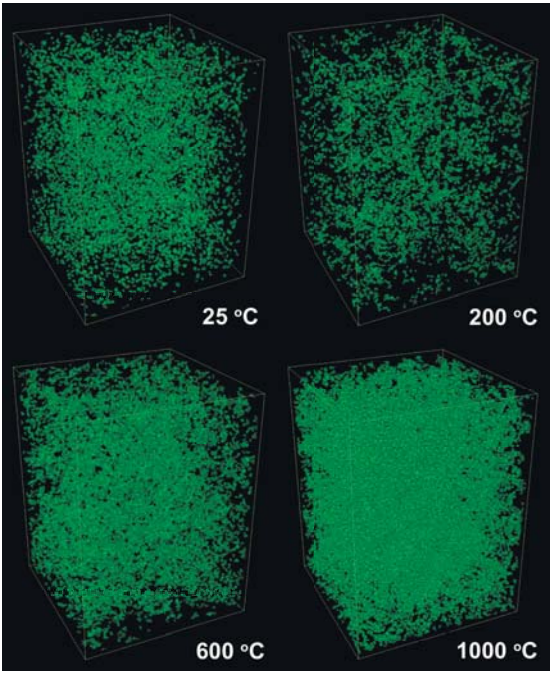


Рис. 8.17 Пороутворення ЛАЗ з наповнювачами: алюмосилікатними гранулами та вапняком в діапазоні темрератур 25…1000 °C

Вирішення рівняння (8.7) для реальних розмірів кристалів гейландита $d_{кр}$=10^{-4}…10^{-2} см при температурі Т=423…1473K показало, що час повного розчинення газової бульбашки, яка складається з перенасичених водяних парів, які утворились внаслідок дегідратації поверхневого шару кристала гейландита, в край мале та складає τ_r=$5\cdot10^{-4}$…$9\cdot10^{-4}$ с. При необхідному ступені турбулізації та не великих швидкостях нагріву розплав лужного алюмосилікату швидко насичується розчиненими в ньому перенасиченими водяними парами.

Таким чином, пропонується наступна схема процесу пороутворення. Так як гейландит характеризується двоступеневою дегідратацією [337], то в початковий короткий проміжок часу в результаті першої дегідратації, яка відбувається в інтервалі температур 413…423 К, утворюються бульбашки газу (водяної пари) з розмірами менше критичних, які розчиняються у верхніх шарах ЛАЗ, що знаходиться в піропластичному стані, в результаті чого підвищується концентрація розчиненого в лужму алюмосилікатному розплаві газу. Після досягнення в розплаві ЛАЗ концентрації газу, що перевищує концентрацію його в порі, відбувається дифузія газу з розплаву в пору, що при швидкостях нагріву менше критичних викликає її зростання. У процесі росту пори різниця концентрацій збільшується, так як в розплаві розчиняються нові порції газу, викликані вторинною дегідратацією гейдандиту в інтервалі температур 563…573 К, і, крім того, із зростанням пори концентрація газу в ній падає. Підвищення концентрації газу, розчиненого в розплаві лужного алюмосилікату, можливо за рахунок максимальної турбулізації водяної пари за рахунок змінного інгредієнта температур при невеликих швидкостях нагріву, що виникають, наприклад, через нерівномірність прогрівання поверхні ЛАЗ полум'ям вогню в разі виникнення пожежі. Вище описані процеси пороутворення сприяють в момент спучування ЛАЗ, утворення двох типів безводних алюмосилікатних пористих структур – крупно- та дрібнопористої, які характеризуються зниженою теплопровідністю.

Таким чином, встановлено:

– спучення ЛАЗ в діапазоні температур 423…1323 К відбувається за рахунок дегідратації цеолітних фаз та фазових переходів у безводні лужні алюмосилікати в наступному порядку: дегідратація гейландиту та усингіту (423 К) > кристалізація гідрослюд та поліморфний перехід накриту в дикіт (573 К) > поліморфний перехід дикіту в накрит, дегідратація натрієвого цеоліту та каолініту (723 К) > дегідратація каоліну та утворення β-кварцу (873 К) > повна дегідратація каолініту та накриту з подальшим його переходом в β-нефелін, поліморфне перетворення β-SiO_2 у α-SiO_2 (1023 К) > повна дегідратація цеолітних фаз, початок кристалізації кіаніту та альбіту, поліморфне перетворення α-SiO_2 у α-тридиміт (1173 К) > утворення склофази, повна дегідратація гідрослюд (парагоніту та пірофіліту), кристалізація жадеїту (1323 К);
– гранули на основі ЛАЗ, в процесі дегідратації цеолітоподібних і гідрослюдистих фаз в інтервалі температур 423…1323 К, спучуючись сумісно з лужною алюмосилікатною матрицею, забезпечують 70 хв запас

на ділянках кривої нагріву яка паралельна осі часу нагріву, завдяки чому і подовжується час межі вогнестійкості конструкцій;

– фазовий склад вогнезахисного покриття, здатного до спучення, аналогічний вище зазначеному. Відмінність полягає у наявності дегідратації вапняку при більш низьких значеннях тепературі його термодеструкції за рахунок підвищеної лужності середовища.

8.4 Оптимізація технологічних властивостей покриття

З метою покращання технологічних і експлуатаційних властивостей намодифікованого ЛАЗ без змін його вогневої ефективності була проведена оптимізація його складу за допомогою двохфакторного трирівневого методу планування експерименту в прогамному середовищі Statistica 10.0 в сторону зменшення кількості від 8 до 12 % наповнювача в складі покриття (фактор X_2) по показникам втрати маси та температурі димових газів. В результаті оптимізації складу (рис. 8.21) отримані математичні моделі у вигляді рівнянь регресії: Z_m=110,42-8,55x+0,19x_2-0,86y+0,02y_2 і Z_T=1583,34-57,06x+1,36x^2-102,6y+5,03y^2.

Область існування покриттів, які містять перліт, була визначена шляхом накладення ізопараметричних діаграм. Ця область обмежена по осі X1 кількістю молекул води від 20,3 до 24,0, а на осі X_2 – вмістом перліту від 9,5 до 11,5 %. Ці обмеження гарантують, масова зміна не більше, ніж на 7 %, а температура димових газів не вище 471 К. Для подальших досліджень по показникам горючості, димоутворення та індексу поширення полум'я, вибрано склад ЛАЗ виду Na_2O Al_2O_3 $6SiO_2$ $21,5H_2O$ з вмістом спученого перлітового піску в кількості 9,5 %.

Аналіз експериментальних даних показує, що при взаємодії полум'я з незахищеною деревиною, відбулося займання і горіння зразка, що призвело до значного збільшення початкової температури газів горіння та втрати маси (більше, ніж 78 %). Що стосується вогнезахищеного зразка деревини, то температура продуктів горіння не перевищує значень Т = 456,4 К (183,4 °С), а втрата маси Δ_m = 6,0 % (рис. 8.18, 8.19). Ці значення в 5,2 і 13 разів нижче, ніж отримані для незахищеного деревини (табл. 8.4).

Коефіцієнт димоутворення в режимі горіння має значення 111,27, а в режимі тління 216,28 для зразка сосни, який був захищений вогнезахисним покриттям із перлітним заповнювачем. Отримані значення коефіцієнта димоутворення в 4,9 і 3,8 рази нижче в порівнянні з результатами, отриманими для незахищеної деревини (табл. 8.4).

Індекс поширення полум'я на поверхні для незахищено зразка деревини становить 56,7, а для вогнезахищеної деревини – 2,8. Під час вогневих випробувань вогнезахищеного зразка деревини, було виявлено, що незначне займання зразка відбулось на 890 секунді після початку випробувань; поширення полум'я на поверхні відбувалося на першому секторі; максимальна температура димових

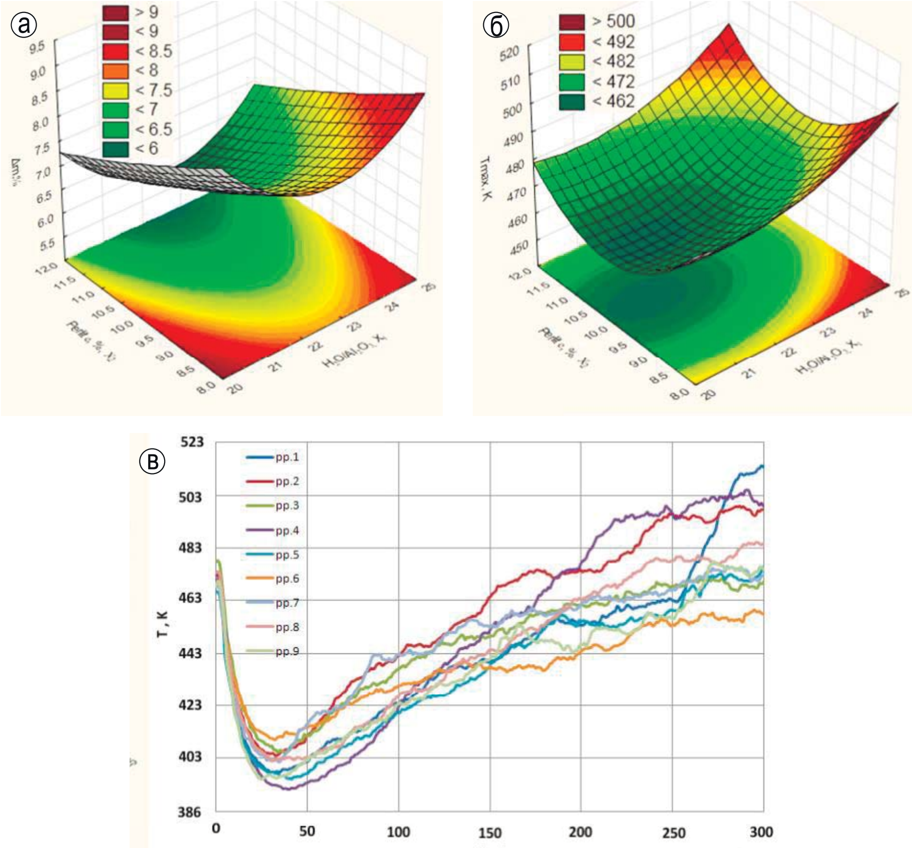


Рис. 8.18. Ізопараметричних діаграми зміни маси (а), температури димових газів (б) в динаміці (в) протягом вогневих випробувань.

газів була 355 К (82 °С); величина індекса поширення полум'я знизилася в 20,3 рази. За даними [338], швидкість горіння вогнезахищеного зразка деревини становить величину $3{,}23 \cdot 10^{-3}$ кг·с$^{-1}$/м$^{-2}$, яка в 6,3 рази нижче, ніж швидкість горіння незахищеного зразка деревини.

Важливим фактором є глибина проникнення ЛАЗ в основу. Так як алюмосилыкатны композиції достатньо в'язкі, виникає питання зниження в'язкості та поверхневого натягу дисперсійного середовища ЛАЗ – рідинного скла, що дасть змогу регулювати основні властивості покриття: адгезійну здатність, змочуваність, глибину проникнення, зносостійкість та довговічність.

На наш погляд найбільш перспективними є органічні речовини з ряду латексів та силіконів, які за своєю природою водостійкі, луго- та кислотостійкі, стійкі до температурних і атмосферних факторів, УФ випромінювання.

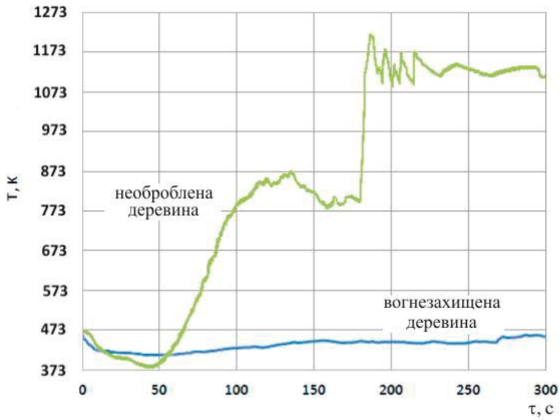


Рис. 8.19 Динаміка наростання температури газоподібних продуктів горіння при випробуваннях на визначення горючості зразків деревини

Досліджували вплив добавок: латекс акрилатний (№1), латекс стиролакрилатний (№5) та силікони аміносиланові (№3, №6), силан-силоксанові (№2, №4) в кількості 0,5 %; 1,0 %; 1,5 %; 2,0 % і 2,5 % на зміну кінематичної в'язкості дисперсійного середовища (рідинного скла) у часі (рис. 8.20 – 8.29).

Випробування здійснювали за допомогою віскозиметра ВЗ–246 протягом трьох годин (1 годину – кожні 15 хв, а далі на 2 і 3 годину) з моменту додавання добавки до рідинного 01скла. По даним випробувань розраховували умовну та кінематичну в'язкість дисперсійного середовища [339].

За даними експерименту визначення в'язкості дисперсійного середовища та модифікацією його добавками побудовані графіки залежностей кінематичної в'язкості від часу витримки після приготування при концентраціях 0,5…2,5 %. Аналіз даних рис. 8.20 показує, що для зменшення в'язкості рідинного скла найоптимальніше використовувати, при малих концентраціях до 0,5 %, латекс акрилатний (добавка №1), який зменшує в'язкість на 20…27 % та силан-силаксановий силікон – добавка №2, ефективність якого – 22…30 %.

Таблиця 8.4

Результати визначення горючості та димоутворення зразків деревини

Зразок деревини	Горючість		Димоутворення	
	Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, °C	Втрата маси зразка, %	Коефіцієнт димоутворення, м²/кг	
			В режимі горіння	В режимі тління
Необроблений (НО)	952	78	549,8	819,3
Вогнезахищений (ВЗ)	183,4	6,0	111,27	216,28
Нормативне значення	≤ 260	< 60	50< Dm < 500	50< Dm < 500

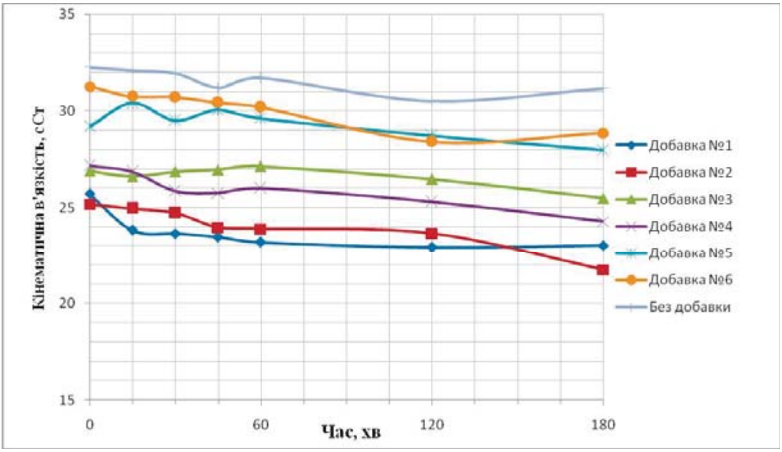


Рис. 8.20 Зміна кінематичної в'язкості при концентрації добавок 0,5 %

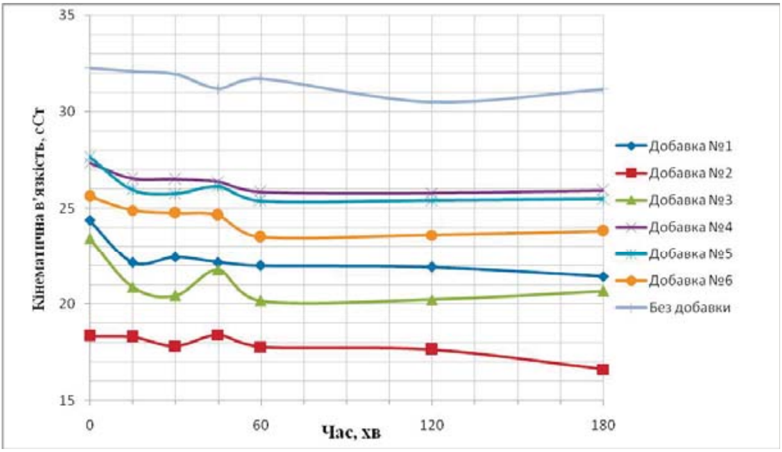


Рис. 8.21 Зміна кінематичної в'язкості при концентрації добавок 2,5 %

Із рис. 8.20 – 8.21 помітно, що додавання цих двох добавок зменшує в'язкість рідинного скла протягом всього часу експерименту, а добавки №3 – 6 проявляють дію лише продовж 1 години. Варто зазначити, що при підвищенні концентрації добавки до 2,5 % проявляє свої властивості добавка №3, силікон аміносилановий, яка знижує в'язкість на 27…34 %.

Як видно з даних рис. 8.24 – 8.25 добавки латекс акрилатний (№1) і силікон силан-силаксановий (№4) показали найвищу ефективність дії при введенні у найменшій кількості 0,5 % – зменшення в'язкості на 20…35 %, з підвищенням концентрацій від 1,0 до 2,5 % ефект дії добавок знижується. Тому їх використання рекомендується при малих концентраціях.

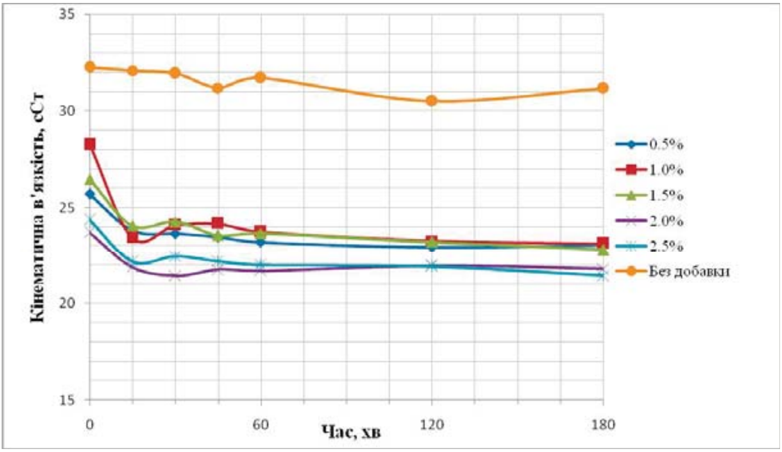


Рис. 8.22 Зміна кінематичної в'язкості рідинного скла з добавкою №1

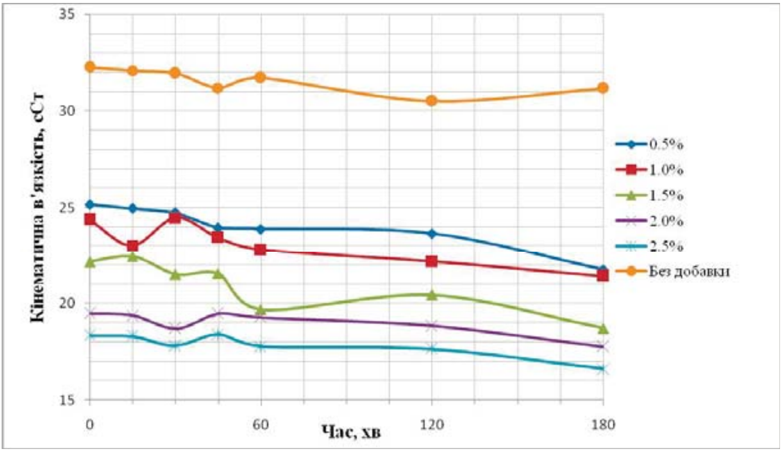


Рис. 8.23 Зміна кінематичної в'язкості рідинного скла з добавкою №2

На рис. 8.24 – 8.25 показано, що при введені добавок №2 і №3 у кількості 0,5 % дія їх менш ефективна – 15…25 %, і збільшення концентрації від 1,0 % до 2,5 % поступово знижує в'язкість рідинного скла. Добавки №3 і №4 найкраще проявляють себе в кількості до 1,5 %, при подальшому збільшенні концентрації ефект різко погіршується.

Добавки латекс стирол-акрилатний №5 і силікон аміносилаксановий №6 є найменш ефективними з усіх добавок, що досліджувались, тому, що поступове підвищення їх концентрації зменшує в'язкість рідинного скла з кроком 3…5 % (рис. 8.26 – 8.27).

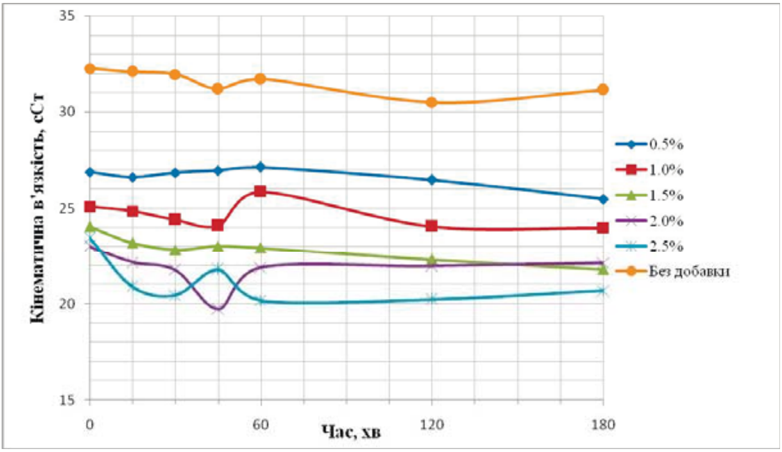


Рис. 8.24 Зміна кінематичної в'язкості рідинного скла з добавкою №3

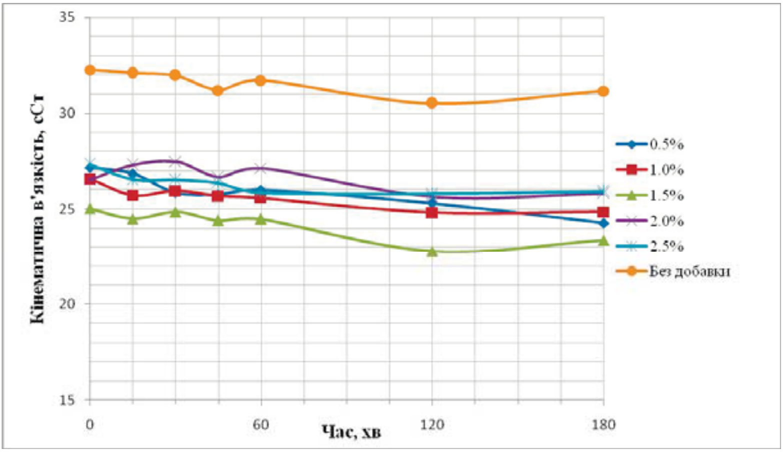


Рис. 8.25 Зміна кінематичної в'язкості рідинного скла з добавкою №4

Задачі реології суспензій твердих дисперсних включень в рідку або в'язкопружню матрицю вивчались видатними фізиками XX сторіччя. Але інтерес до їх вивчення не послаблюється і сьогодні тому, що зростає потреба в високонаповнених матеріалах спеціального призначення. Серед високонаповнених конструкційних матеріалів, в тому числі і ЛФМ, провідне положення займають композити на основі неорганічної матриці. Ці матеріали на певній технологічній стадії є суспензіями і пізнання процесу опору їх течії набуває виняткове прикладне значення. Реологічні дослідження переслідують дві взаємозалежні цілі: по-перше, контроль молекулярної будови неорганічного полімеру (матриці) і складу композиту за його реологічними характеристиками з метою регулювання процесу, і, по-друге,

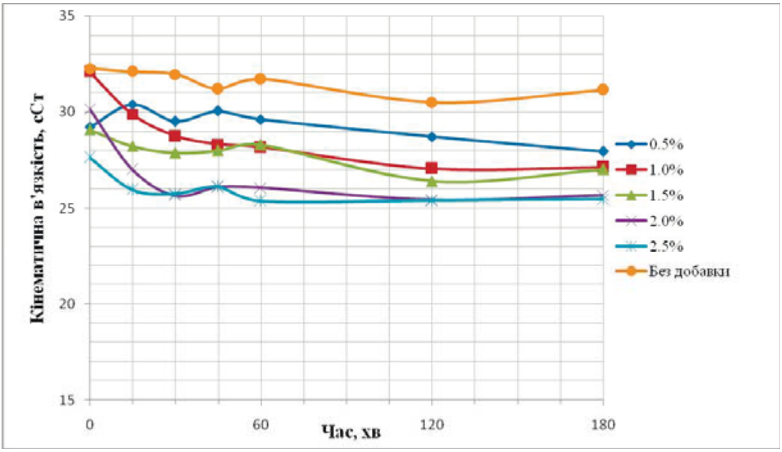


Рис. 8.26 Зміна кінематичної в'язкості рідинного скла з добавкою №5

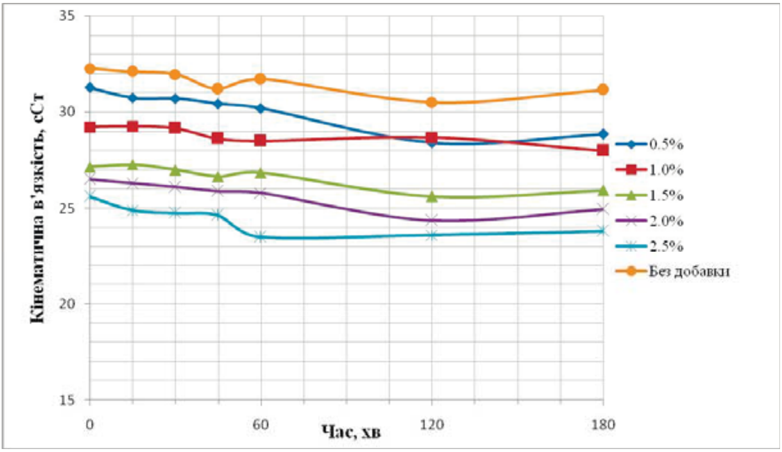


Рис. 8.27 Зміна кінематичної в'язкості рідинного скла з добавкою №6

визначення вимог до реологічних характеристик матриць і композитів для заданого способу їх отримання.

Багато молекулярних теорій, що описують в'язкопружні деформаційні властивості розчинів неорганічних полімерів, призводять до поняття релаксаційного спектру. Введення в розчин твердих частинок, поверхня яких взаємодіє з молекулами розчину, призводить до нових зв'язків і структурам в матеріалі, до зміни релаксаційного спектру, який описується лінійною теорією в'язкопружності, котра відображає механічні властивості матеріалу в межі малих напруг і швидкостей деформування [340 – 342].

У ЛАЗ релаксаційний спектр менш виражений в порівнянні з органічними полімерами, і для опису їх в'язкопружних властивостей достатньо обмежитися одним або декількома часом релаксації. Реологічна модель ЛАЗ із рівняннями нерозривності, руху і енергії дозволяє вирішувати задачі гідродинаміки для різних ситуацій, що зустрічаються в технології.

Для високонаповнених матеріалів на основі ЛАЗ цікавим є технологічний діапазон деформацій і швидкостей деформацій – лінійне періодичне деформування, експериментальна реалізація якого досить непроста.

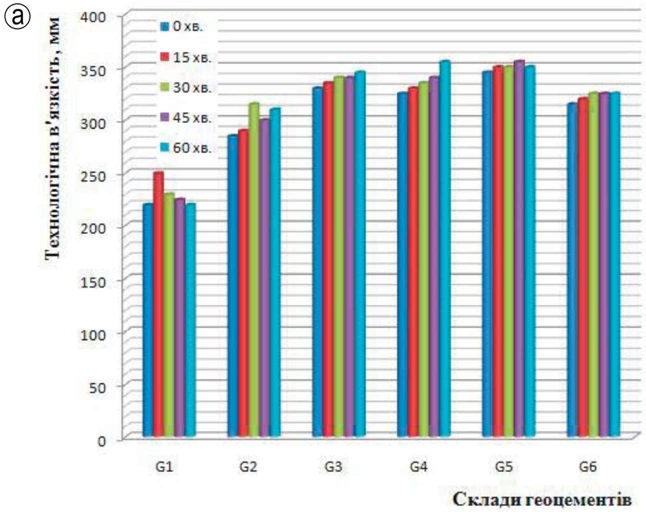
Один з найбільш важливих реологічних показників суспензії є в'язкість. Завдання в'язкості повільних течій суспензії аналогічна задачі деформування твердої суспензії нескінченно жорстких частинок в нестисливій пружній матриці. Швидкість деформації в рідкій суспензії аналогічна деформації пружної суспензії. Так як геоцемент не є ньютонівською рідиною, то його в'язкість не відповідає модулю пружності матриці і, при цьому, не зберігається статистичне розташування частинок при його наповненні, а виникаючими деформаціями можна знехтувати.

Однак макроскопічна їх течія може зробити помітний вплив на щільність ймовірності розташування частинок (модель Буєвича, яка розглядає руйнування агрегатів частинок [341]) і визначається опором зсуву течії суспензії залежно зміні в'язкості від швидкості зсуву, тобто переходу в'язкотекучого стану в пластично в'язкий.

Дослідження реологічних властивостей (в'язкості та пластичної міцності) ЛАЗ у часі залежно від типу модифікаторів, виду основної сировини та затверджувачів і визначення лінійної ділянки деформування виконували за допомогою віскозиметра ВЗ-246 із діаметром сопла 4 мм та пластометра П.О. Ребіндера .

Для виконання поставленої мети в роботі було обрано ЛАЗ складу $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2{\cdot}20H_2O$ (Г1), як основний для отримання вогнезахисних покриттів [27, 66 – 76]. Для модифікації ЛАЗ використовували неорганічні речовини – склади Г2 і Г3, органічні речовини – склади Г4 і Г5. Склади ЛАЗ Г1–Г5 отримані на основі метакаоліну, склад геоцементу Г6 ідентичний Г5, але отриманий на основі каоліну. У якості затверджувачів використовували мелений гранульований шлак та глиноземний цемент, який вводили в кількості 5…10 % від маси геоцементу [343].

Отримані результати свідчать про те, що кінетика зміни технологічної та кінематичної в'язкості ЛАЗ у часі має лінійну залежність (рис. 8.28 а, б) і характеризується, в основному, незначним часом релаксації за рахунок проходження дифузійних процесів – розчинення твердих складових в рідкій фазі ЛАЗ. ЛАЗ контрольного складу (Г1) на протязі 60 хв характеризується технологічною в'язкістю 0,229 м, незначне збільшення цього показника (до 0,250 м) зафіксоване на 15 хвилині після приготування; кінематична в'язкість становить 1111,1 і 2222,2 сСт і, в по-дальшому, не досліджувалась внаслідок сильного запустіння. Уведення до ЛАЗ модифікаторів неорганічного (склади Г2–Г3) та органічного (склади Г4–Г5) походження сприяє підвищенню значень технологічної в'язкості в 1,53 рази, та зменшенню значень кінематичної в'язкості в 45 раз. Відмічені незначні відмінності в зміні технологічної та кінематичної в'язкості ЛАЗ складу Г5 і Г6 (рис. 8.31,



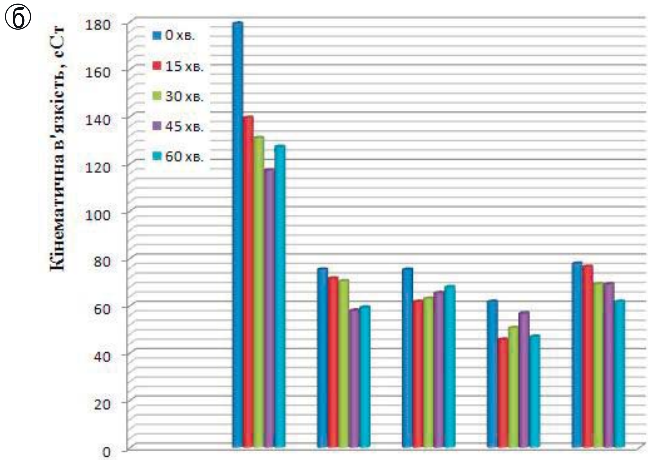


Рис. 8.28. Кінетика зміни технологічної (а), кінематичної (б) в'язкості ЛАЗ у часі

а, б). ЛАЗ, який отриманий на каоліні (Г6), має в 1,1 рази меншу технологічну в'язкість і в 1,4 рази більшу кінематичну в'язкість в порівнянні з ЛАЗ складу Г5.

Для ЛАЗ складів Г1, Г2, Г5 і Г6 в інтервалі від 0 до 60 хв не відмічено зростання пластичної міцності – 82 Па (рис. 8.29, в), матеріал знаходиться в пластичному стані.

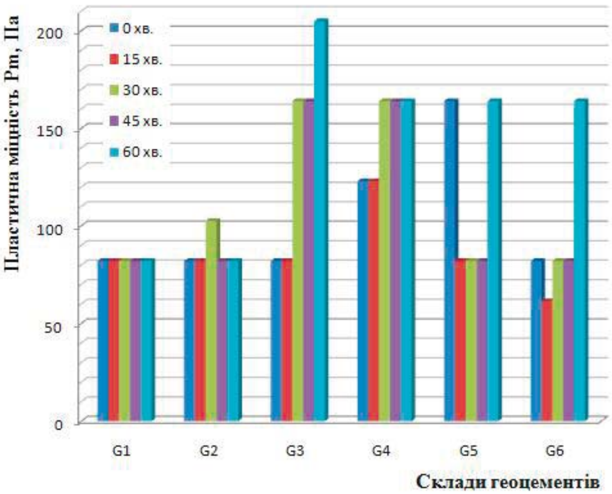


Рис. 8.29 Кінетика зміни пластичної міцності (в) ЛАЗ у часі

Незначні коливання пластичної міцності для складів Г5 і Г6 не впливають на процес процес формування первинної структури. ЛАЗ, модифікований неорганічною та органічною добавками (склади Г3 і Г4), починаючи з 30 та 15 хвилини після приготування, збільшують пластичну міцність в 2…2,5 рази з подальшою її стабілізацією. Аналізуючи отримані експериментальні дані можна сказати наступне, що протягом індукційного періоду від 0 до 60 хв, ЛАЗ складу Г5 характеризується достатньо стабільними технологічною (350 мм) і кінематичною (52,34 сСт) в'язкістю та пластичною міцністю – 82 Па. Встановлені реологічні показники сприятимуть отриманню функціональних матеріалів без зміни життєздатності протягом 60 хв. Далі досліджували влив затверджувачів на зміну пластичної міцності та технологічної в'язкості модифікованих ДАЗ складів Г5 і Г6.

Аналіз експериментальних даних (рис. 8.30, а, б) показує, що ні вид та кількість затверджувача не впливають на зміну пластичної міцності ЛАЗ складу Г5 в інтервалі часу від 0 до 60 хв – матеріал знаходиться в пластичному стані.

Так, після приготування ЛАЗ, введення меленого шлаку в кількості 5% сприяє підвищенню пластичної міцності в 1,3…1,5 разів в порівнянні з введенням меленого шлаку в кількості 7,5 і 10,0 %. На 15 хвилину витримки алюмосилікатної суспензії при введенні до її складу меленого шлаку в кількості 10 %, її пластична міцність в 2,7 рази вища в порівнянні з першопочатковою. Подальша витримка ЛАЗ в інтервалі 30…45 хв незалежно від кількості затверджувача не призводить до зміни пластичної міцності.

Дещо інша картина спостерігається при дослідженні пластичної міцності ЛАЗ складу Г6 (рис. 8.31).

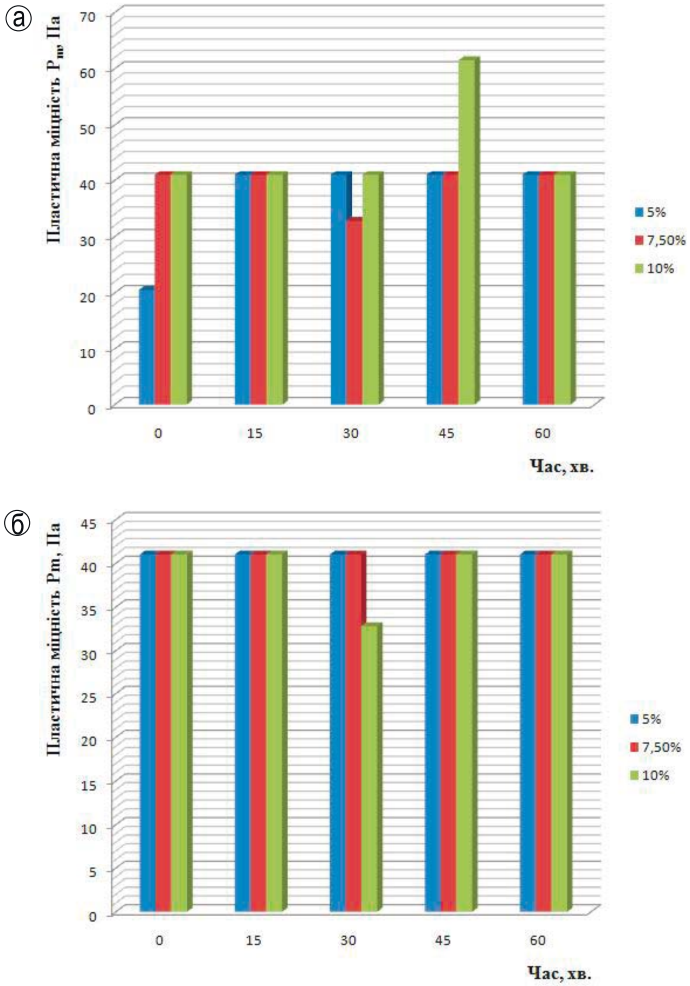


Рис. 8.30. Кінетика зміни пластичної міцності ЛАЗ складу Г5 у часі при витраті затверджувача в кількості від 5 до 10 % від маси геоцементу: а – мелений шлак; б – глиноземний цемент

Після 60 хвилин витримки пластична міцність ЛАЗ зростає (рис. 8.31, а) в 1,1…2,5 рази в порівнянні з першопочатковою. Найбільшу пластичну міцність – 123 Па має ЛАЗ, в складі якого 10 % меленого шлаку. Уведення глиноземного цементу в кількості 10% від маси ЛАЗ в інтервалі від 0 до 60 хв не призводить до збільшення пластичної міцності (рис. 8.31, б). Зростання пластичної міцності в 2 рази відмічено на 15 та 30 хвилину витримки при наявності глиноземного цементу в кількості від 5 до 7,5 %. На 45 хвилину витримки відмічено зростання пластичної

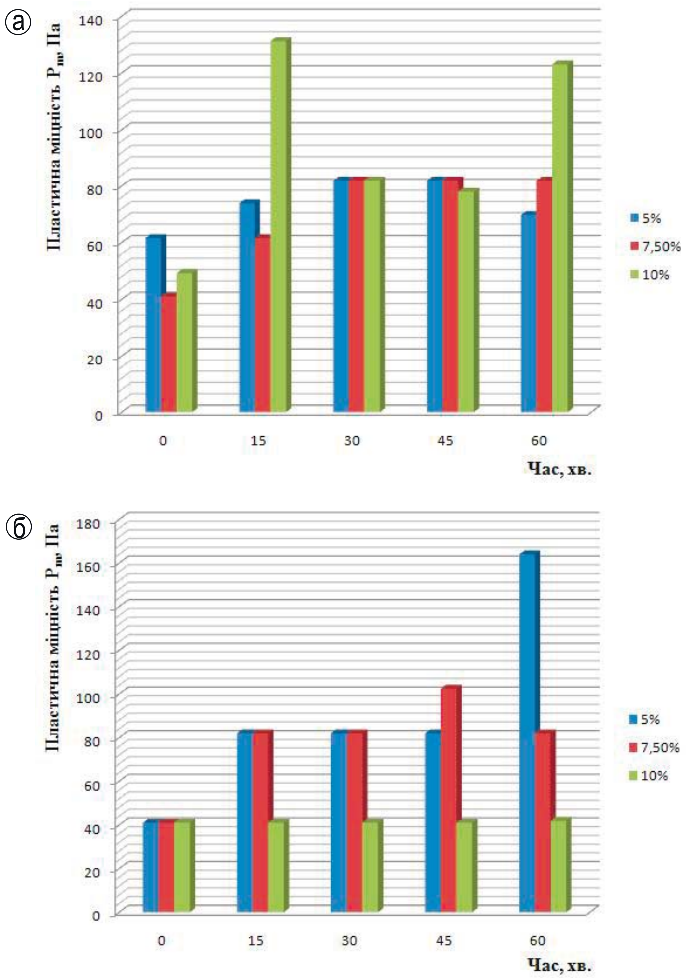


Рис. 8.31. Кінетика зміни пластичної міцності ЛАЗ складу Г6 у часі при витраті затверджувача в кількості від 5 до 10 % від маси геоцементу: а – мелений шлак; б – глиноземний цемент

міцності в 1,3 рази в порівнянні з 15 і 30 хв витримки при вмісту глиноземного цементу в кількості 7,5 %. На 60 хвилину витримки найбільшою пластичною міцністю – 164 Па характеризується склад ЛАЗ при наявності глиноземного цементу в кількості 5 %.

Уведення затверджувачів в кількості до 10 % від маси ЛАЗ складу Г5 і Г6 не призводить до різкого коливання значень їх технологічної в'язкості (рис. 8.32), яка знаходиться в межах від 0,250 до 0,350 м.

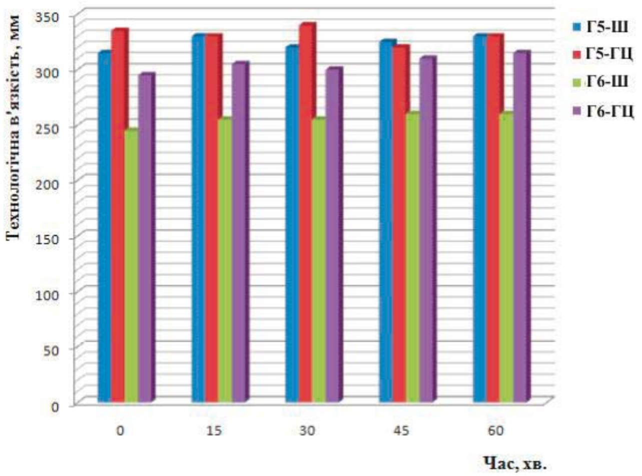


Рис. 8.32 Кінетика зміни технологічної в'язкості ЛАЗ у часі при витраті затверджувача в кількості 10 % від маси ЛАЗ: Г5 – модифікований ЛАЗ на основі метакаоліну; Г6 – модифікований ЛАЗ на основі каоліну. Затверждувачі: Ш – мелений шлак; ГЦ – глиноземний цемент

8.5 Властивості покриття

Враховуючи той факт, що вироби з деревини, а також конструкції на її основі, експлуатуються в досить складних умовах перемінних температурно-вологісних полях, то, ймовірно, що нанесене на їх поверхню геоцементне покриття, здатне до спучення, буде випробовувати на собі ті ж навантаження, що і підкладка. У зв'язку з цим, важливим є вивчення адгезійної міцності захисного покриття з підкладкою. Нанесення покриття на дерев'яну поверхню здійснювали в 2 етапи: 1 – нанесення геоцементного праймера складу $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2{\cdot}20H_2O$ на дерев'яну підкладку; 2 – нанесення захисного покриття на праймер. Нанесення праймера важливо з точки зору глибини його проникнення в структуру деревини і збільшення адгезії між праймером і захисним покриттям. Адгезійну міцність при відриві і зрізі визначали на універсальній випробувальній машині Testometric M350–20 CT [344].

В якості дерев'яних основ були взяті бруски розмірами 0,002×0,002×0,0075 м з твердих і м'яких порід деревини: бук, дуб, клен, ялина та вільха. Алюмосилікатна суспензія наносилася на торці брусків з деревини і на бічну поверхню брусків деревини довжиною 0,002 м. Після затвердіння при температурі 353К протягом 24 год і охолодження до кімнатної температури зразки випробовувалися на розрив і зріз на універсальній випробувальній машині (рис. 8.33 – рис. 8.37).

Як видно з рис. 8.33 як для твердих порід деревини (дуб, бук і клен), так і для м'яких порід деревини (ялина, вільха) руйнування при відриві, в основному,

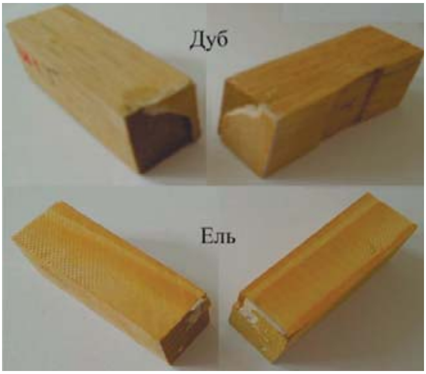


Рис. 8.33 Випробування зразків на відрив

проходить по ЛАЗ і має адгезійно–когезійний характер. При випробуваннях на зріз (рис. 8.34) руйнування зразків (дуб, клен, вільха) відбувається по деревині – адгезійний характер, а для таких порід деревини, як бук і ялина, руйнування проходить по ЛАЗ – когезійний характер. Невисокі значення міцності при відриві (табл. 8.5) можливо пояснити, особливо твердих порід деревини (бук, дуб, клен), по-перше, за рахунок меншої площі контакту і невеликою глибиною проникнення алюмосилікатної суспензії в трахеіди деревини [345], по-друге, неспівмірністю розмірів діаметра трахеїдів з молекулами алюмосилікатної суспензії, по-третє, низькою капілярної проникністю алюмосилікатної суспензії внаслідок високих значень поверхневого натягу.

Таблиця 8.5

Результати випробувань

Зразок деревини	Адгезія, МПа	
	при відриві	при зрізі
Бук	0,25	1,81
Дуб	0,85	6,04
Клен	1,23	6,54
Ялина	3,75	3,40
Вільха	4,82	7,83

В м’яких породах деревини (ялина, вільха) дана закономірність не виявляється. Адгезійна міцність на розрив збільшується в ряду: бук < дуб < клен < ялина < вільха.

Адгезійна міцність при зрізі значно вище в порівнянні з адгезійної міцністю на відрив за рахунок збільшення площі контакту і проникнення всередину деревини алюмосилікатної суспензії через канали (пори) серцевинних променів і трахеїдів [345] (див. табл. 8.6). Адгезійна міцність при зрізі зменшується в ряді: вільха>клен>дуб>ялина>бук. Дану закономірність можна пояснити тільки за рахунок особливостей будови деревини. Подальші експерименти були спрямовані

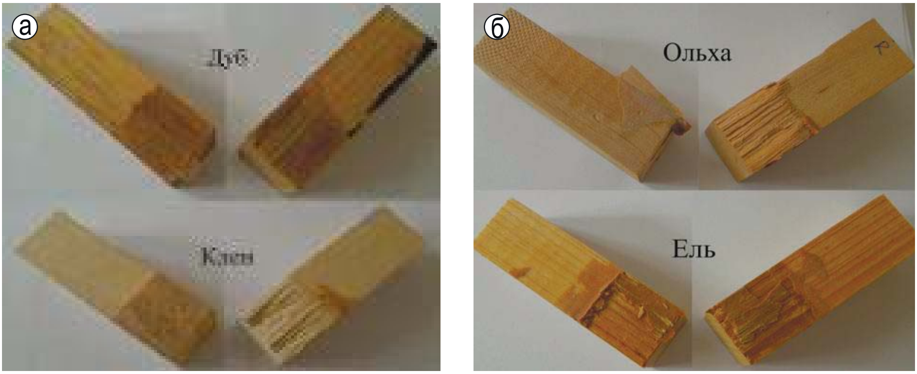


Рис. 8.34. Випробування зразків на зріз.

на дослідження адгезії вогнезахисних покриттів на основі ЛАЗ, здатних до спучення (СП), до дерев'яної підкладки методом нормального силового відриву [346].

Таблиця 8.6

Склади геоцементних покриттів, здатних до спучення

Компоненти, %	Склади покриттів		
	№1	**№2**	**№3**
ЛАЗ	100	98	54,4
Алюмосилікатні мікросфери Ø0,002…0,0025 м	-	-	33,8
Вапняк	-	8	11,8

Склади СП №1–№3 наносили на дерев'яну підкладку товщиною, відповідно, 0,1, 0,28 і 4,76 мм, які тверділи при температурі 353 К в сушильній шафі протягом 24 год. Після затвердіння оглядали стан поверхні СП – слідів усадочних тріщин не виявлено.

Для наклеювання реперів використовували двокомпонентну епоксидну мастику Sikadur–31 CF Rapid (рис. 8.35). Після затвердіння епоксидної мастики за допомогою ручної відрізної машини провели обпилювання реперів (рис. 8.36).

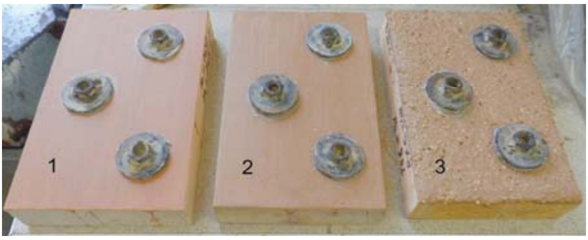


Рис. 8.35 Наклеєні репери на поверхню СП на основі ЛАЗ

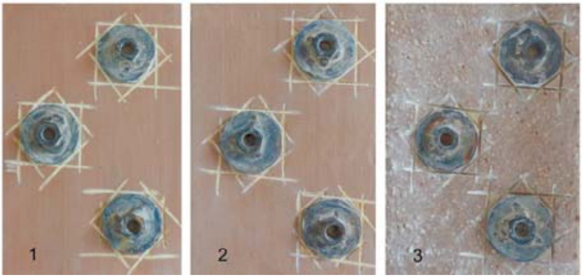


Рис. 8.36 Опилювання реперів

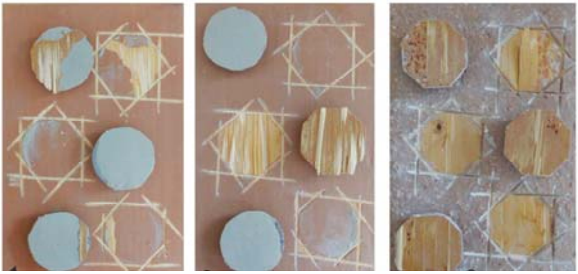


Рис. 8.37 Зовнішній вигляд покриттів після випробувань на адгезійну міцність

Результати адгезійних випробувань СП на основі ЛАЗ наведено на рис. 8.36 і в табл. 8.7.

З даних табл. 8.5 видно, що СП на основі вихідного ЛАЗ і наповненого вапняком мають руйнування як по мастиці, так і по підкладці, але, незважаючи на це, характеризуються високими значеннями адгезії, які в 3,8…4,52 рази вищі нормативного значення – 0,6 МПа [347, 348].

Таблиця 8.7

Результати адгезійних випробувань

Адгезійна міцність, МПа	**Склади покриттів**		
	№1	**№2**	**№3**
По клею	2,72	2,70	-
По деревині	2,63	2,29	1,58
Вапняк	-	8	11,8

Руйнування СП, наповненого алюмосилікатними гранулами і вапняком, відбувається по деревині, а величина адгезії в 2,6 рази перевищує нормативне значення. Отримані значення адгезії досить добре вкладаються в загальні теоретичні уявлення системи «покриття–підкладка» [349, 350].

Уведення до складу ЛАЗ органічних добавок–модифікаторів, а саме: карбаміду, карбоксиметилцелюлози та гідрофобізатору Lukofob 39 (Чеська республіка) – призводить до стабілізації значень рН фільтрату на протязі всього терміну випробувань (табл. 8.8).

Таблиця 8.8

Отримані результати

	Кількість розчину, г/тиждень	рН	χ, mСм	Випаровування, г/мл
1 тиждень	6,32	8,86	662	0,427
2 тиждень	8,68	8,53	341	0,230
3 тиждень	11,35	8,37	192	0,115
7 днів вилуговування	-	8,13	61	-

Як видно з даних табл. 8.8 кількість фільтрату збільшується від 6,32 до 11,35 г/тиждень, але знижуються значення рН від 8,86 до 8,37, електропровідність фільтрату від 662 до 192 mСм і кількість сухого залишку від 0,427 до 0,115 г/мл, що свідчить про зв'язування лугів у водостійкі фази. рН порової води вище, ніж рН вилуговування. В поперечному розрізі зразку геоцементу (рис. 8.38) спостерігається градієнтне розподілення рН лужного середовища: від максимальних значень в центрі (рН=8,86), до мінімальних значень поверхні (рН=8,13).

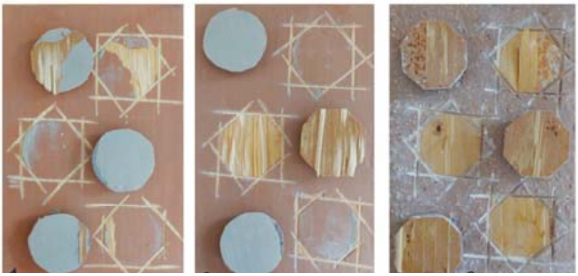


Рис. 8.38 Реакція фенолфталеїну по товщині зразка

Таке розподілення рН, за рахунок об'ємної гідрофобізації, призводить, з одного боку, до низьких значень гідравлічної проникності, а з іншого боку, до зменшення корозійного впливу лугу на лігнін та волокна целюлози дерев'яного підкладу [351].

У результаті проведених досліджень:

– встановлено, що найбільш ефективною добавкою є акрилатовий латекс №1, з оптимальною кількістю введення 0,5…1,0 %, що знижує в'язкість рідинного

скла на 20…30 %. Із групи силан-силаксанових силіконів найкраще проявляє свою дію добавка №2, при введенні її в кількості 1,0…2,5 % зменшується в'язкість на 25…45 %.

– визначено лінійний ділянок деформування та дослідженно реологічні властивості (в'язкість і пластична міцність) ЛАЗ у часі залежно від типу модифікаторів, виду основної сировини та затверджувачів;

– показано, що оптимальним є ЛАЗ, який отриманий на основі метакаоліну та модифікований органічними та неорганічними добавками в інтервалі часу від 0 до 60 хв характеризується стабільними технологічною (350 мм) і кінематичною (52,34 сСт) в'язкістю та пластичною міцністю – 82 Па, при цьому, найбільш оптимальним є введення до складу модифікованого ЛАЗ затверджувачів обох типів в кількості 7,5 % від маси ЛАЗ;

– встановлена позитивна роль праймера на основі алюмосилікатної суспензії складу $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2{\cdot}20H_2O$, що дозволяє поліпшити адгезійну міцність вогнезахисного покриття, здатного до спучення, та призначеного для захисту деревини від займання і горіння;

– високі значення адгезійної міцності при зрізі (1,8…7,83 МПа) і нормальному силовому відриві (1,58…2,63 МПа) сприяють підвищенню стійкості вогнезахисного

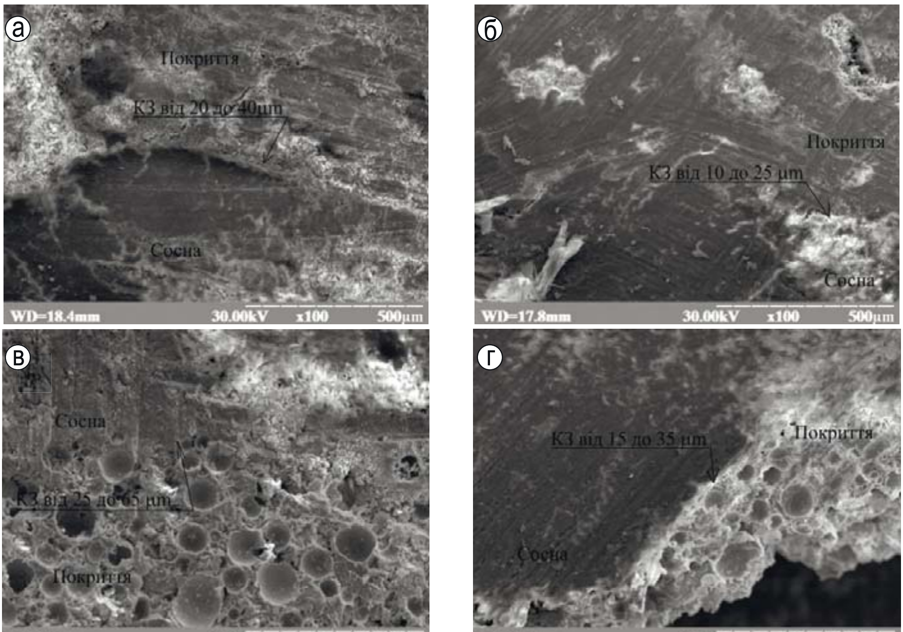


Рис. 8.39. Електронні мікрофотографії контактної зони "захисне покриття – сосна" до (а, в) та після (б, г) вогневої дії: покриття з гранулами (а, б); покриття з мікросферами (в, г)

покриття до дерев’яної підкладки у випадках виникнення деформаційних напружень при зміні температурно-вологісних полів, а саме, в прояві деформацій при усадці та набуханні деревини.

– показано, що модифікація ЛАЗ карбамідом і карбоксіметилцелюлозою уповільнюють процес структуроутворення, а модифікація лугом і тринатрій фосфатом, інтенсифікують процес структуроутворення в порівнянні з немодифікованим ЛАЗ. Введення в ЛАЗ затверджувачів, починаючи з 70 і 210 хвилини твердіння, сприяє збільшенню структурної міцності твердіючої системи, про що свідчить збільшення резонансних частот від 717 до 735 Гц і от713 до 733 Гц і, відповідно, амплітуд резонансу від 42 до 61,5 µА та від 9 до 17,5 µА.

По даним електронної мікроскопії (рис. 8.39, рис. 8.40) в розроблених складах захисних покриттів змінюється ширина контактної зони, величина якої впливає на проникність пориттів в структуру деревини та відповідає за адгезійні властивості. До вогневої дії ширина контактної зони “захисне покриття – сосна” становить від 20 до 30 мкм для покриття з гранулами (рис. 8.39, а), і 25…65 мкм для покриття з мікросферами (рис. 8.39, в).

Після вогневих випробувань, в результаті ущільнення поризованої алюмосилікатної матриці, ширина контактної зони зменшується: для покриття,

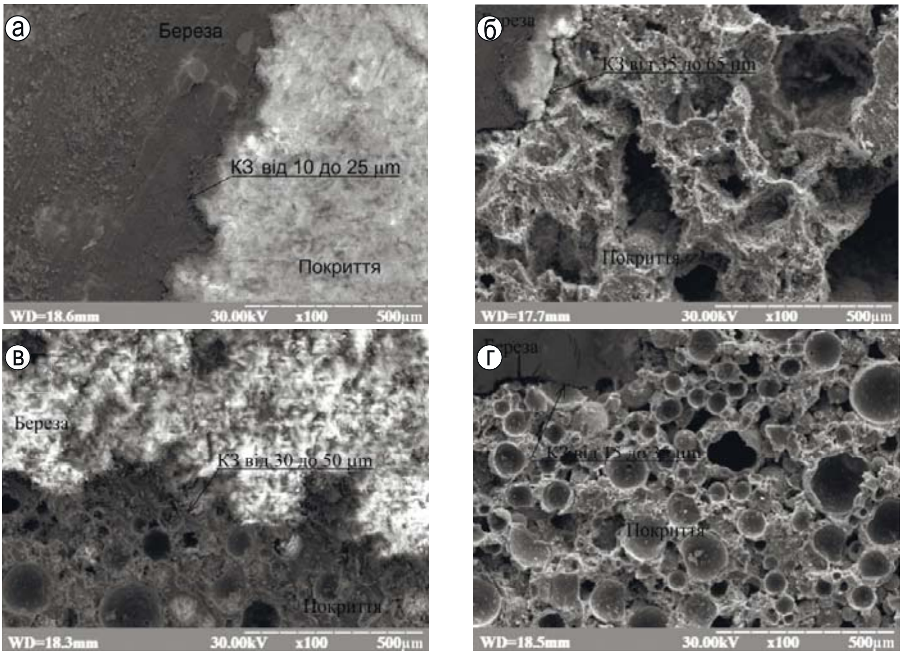


Рис. 8.40. Електронні мікрофотографії контактної зони “захисне покриття – береза” до (а, в) та після (б, г) вогневої дії: покриття, що спучується (а, б); теплоізоляційне (в, г)

з гранулами (рис. 8.39, б) становить 10…25 мкм, для покриття з мікросферами (рис. 8.39, г) – 15…35 мкм.

Трохи інша закономірність спостерігається для зміни ширини контактної зони "захисне покриття – береза". До вогневої дії ширина контактної зони становить від 10 до 25 мкм для покриття, що спучується (рис. 8.40, а), і 30…50 мкм для захисного покриття (рис. 8.40, в).

Після вогневих випробувань, в результаті ущільнення поризованої алюмосилікатної матриці, ширина контактної зони зменшується: для покриття, що спучується (рис. 8.40, б) становить 35…65 мкм, для теплоізоляційного покриття (рис. 8.40, г) – 15…30 мкм.

Дані розбіжності в значенням ширини контактної зони пояснюються різною структурою та хімічним складом зразків деревини, що випробувались.

Аналіз отриманих даних показує, що зразки деревини, які покриті захисним алюмосилікатним покриттям, що спучується, характеризується мінімальним значенням швидкості вигорання 0,002…0,0024 кг/сек·м^2, яка в 1,3…1,6 рази менше від критеріальної (0,0032 кг/сек·м^2) і в 1,8…3,3 рази менше від аналогу незважаючи на різницю в товщинах покриттів. По своїм характеристикам розроблені склади захисних покриттів переводять деревину до групи важкогорючих та важко займистих матеріалів [352, 353].

РОЗДІЛ 9
ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ ДЕРЕВИНИ

9.1 Оптимізація складів вогнезахисних покриттів

Нагрівання деревини відкритим полум'ям протягом 1…2 хв до температури 483 К призводить до її займистості, критеріальною характеристикою якої є горіння. Для більшості порід деревини, яка використовується в будівництві, мінімальна величина швидкості втрати маси вогнезахищеної деревини складає 3,2 кг/с·$м^2$ [50, 335, 354]. На сьогодні не всі відомі способи захисту вогнезахисту деревини відповідають вище згаданому критерію. Більшість антипіренів і покриттів, що випускаються промисловістю, в залежності від глибини проникнення в структури деревини та товщини покриття, забезпечують тільки 2 групу по вогнезахисту (ГОСТ 16363), а по горючості групи важко займистих матеріалів (ГОСТ 12.1-044). Низькі показники цих параметрів проявляються із-за того, що більшість антипіренів вимивається зі структури деревини, а покриття (на основі органіки) втрачають свою ефективність із-за окислення.

Перспективними вважаються неорганічні теплоізоляційні покриття та покриття, здатні до спучення з утворенням пористого шару низької теплопровідності, наприклад «ОВПФ–1». Однак, основним недоліком цього покриття є втрата адгезійних властивостей до деревини з наступним осипанням протягом року експлуатації.

У якості альтернативного рішення даного питання можна використовувати вогнезахисні покриття на основі геоцементу. На даному етапі досліджень виконано оптимізацію вогнезахисного покриття на основі геоцементу складу $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot (20…22,5)H_2O$. Її здійснювали за допомогою двохфакторного трирівневого методу планування експерименту [355]. В якості факторів варіювання вибирали співвідношення основних оксидів H_2O/Al_2O_3 від 17,5 до 22,5 – фактор X1 та кількість заповнювача (перлітовий пісок) від 15 до 25 % – фактор X_2.

Результати математичної обробки результатів експерименту по визначенню впливу кількісного вмісту оксидів H_2O/Al_2O_3 та перліту на властивості покриттів наведені на рис. 9.1–9.2.

Аналіз отриманих даних показує, що підвищення технологічної в'язкості від 0,166 до 0,188 м покриттів відбувається одночасово при зменшенні кількості наповнювача (X2) та збільшенні кількості молекул води від 17,5 до 22,5 (X_1) у складі покриттів (рис. 9.1, а). Найбільші значення адгезії (2,3...2,4 МПа) має склад теплоізоляційного покриття при вмісті 17,5 молекул H_2O (фактор X1) у складі геоцементу та 18 % перліту (фактор X_2) (рис. 9.1, б).

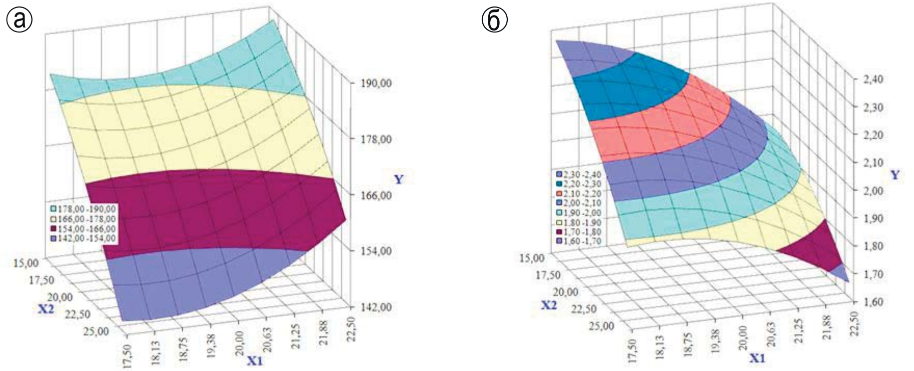


Рис. 9.1. Вплив варійованих факторів на в'язкість η, мм (а) та адгезію σв, МПа (б) теплоізоляційних покриттів

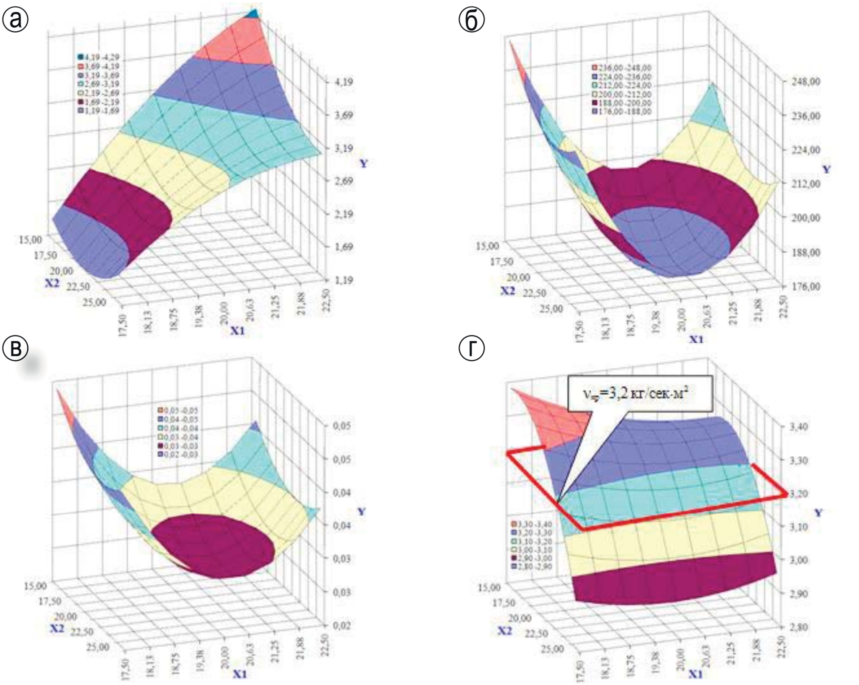


Рис. 9.2. Вплив варійованих факторів на коефіцієнт спучення (а), середню густину (б), коефіцієнт теплопровідності (в) та критичну швидкість займистості (г) захисних покриттів на основі геоцементу після вогневого впливу при температурі 1373 К

Після вогневого впливу (Т=1373 К) теплоізоляційне покриття частково спучується – за рахунок видалення хімічно зв'язаної води зі структури цеолітоподібних новоутворень типу гейландита (рис. 9.2) – і характеризується найбільшим коефіцієнтом спучення 4,3 при вмісту перліту в кількості 15 % (фактор X_2) та наявності 22,5 молекул води у складі геоцементу (фактор Х1) (рис. 9.2, а).

Найменшою густиною 176…188 кг/м^3 та коефіцієнтом теплопровідності 0,02…0,03 Вт/м·К (після вогневого впливу) характеризується покриття, яке вміщує 20...25 % перліту (фактор X_2) при вмісті молекул води від 19 до 22 у складі геоцементу (фактор Х1) (рис. 9.2, б, в).

Найменшу швидкість займистості – 2,36…2,98 кг/с·м^2 мають теплоізоляційні покриття при вмісту перліту в кількості 25 % (фактор X_2) та молекул води 20…25 у складі геоцементу (фактор X_1) (рис. 9.2, г).

Узагальнюючи дані по математичній обробці результатів експерименту, для досліджень за займистість та вогневу ефективність обрано наступний (оптимальний) склад теплоізоляційного покриття на основі модифікованого (добавки-модифікатори – сечовина – 8 % від маси рідинного скла, Agocel S 2000 – 0,002 % від маси рідинного скла) геоцементу складу $Na_2O·Al_2O_3·6SiO_2·20H_2O$: геоцемент – 67 %; перліт – 25 %; мармурова мука – 8% [356].

Із робіт [357, 358] відомо, що для поліпшення реологічних показників геоцементу, найбільш доцільно використовувати органічні модифікатори, вибрані із ряду: поліоксіетилен, Agocel S 2000, Walocel MT 400 PFV, C 11003. Дані модифікатори, окрім покращення пластичності, розтічності, структурної в'язкості, тиксотропності, та життєздатності, сприяють підвищенню глибини проникнення захисного покриття в структуру деревини та підвищення його тріщиностійкості [359].

Для досліджень по впливу вище зазначених речовин на показник тріщиностійкості та горючості використовували бруски сосни розмірами 100×40×15 мм, яка найбільш широко використовується в будівництві.

Зразки деревини з однієї сторони покривали лужними алюмосилікатними композиціями товщиною 150…170 мкм. Після затвердження захисної композиції зразки деревини витримували в перемінних температурно-вологих умовах протягом шести місяців (рис. 9.3 - рис. 9.8). Дослідження на горючість визначали після 28 діб і 180 діб згідно основних вимог ДСТУ Б В.1.1-2-97 – дією полум'я газового пальника протягом 120 сек. Мікроструктуру лужної алюмосилікатної композиції до та після випробувань визначали за допомогою цифрового мікроскопа Dino-Lite Pro-AM413T5 виробництва ANMO Electronics Corporation (Taiwan) із камерою 1,3 Мп при цифровому збільшенні ^{x}500.

Дослідженнями встановлено, що під дією перемінних атмосферних чинників протягом шести місяців, вихідна та модифіковані алюмосилікатні композиції зберігають свою цілісність, тобто наявність тріщин не зафіксовано (рис. 9.3 – рис. 9.4, г).

Після 28 і 180 діб тверднення випробування на займистість показали (рис. 9.7 – рис. 9.8, д, е), що вогнеоброблені лужними алюмосилікатними композиціями

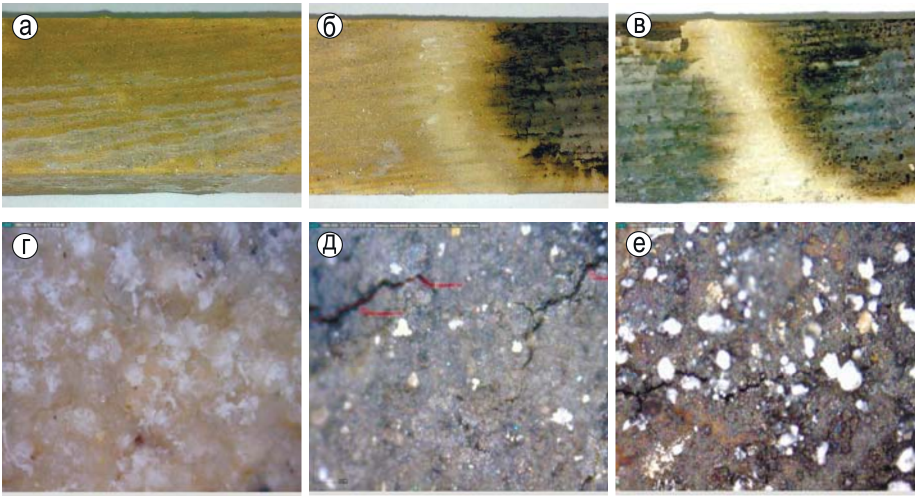


Рис. 9.3. Зовнішній вигляд лужного алюмосилікатного покриття по деревині, після: а – нанесення; б, г – 28 діб тверднення та випробування на горючість; в – після 6 місяців тверднення та випробування на горючість; д, е – поверхня зразка після вогневих випробувань

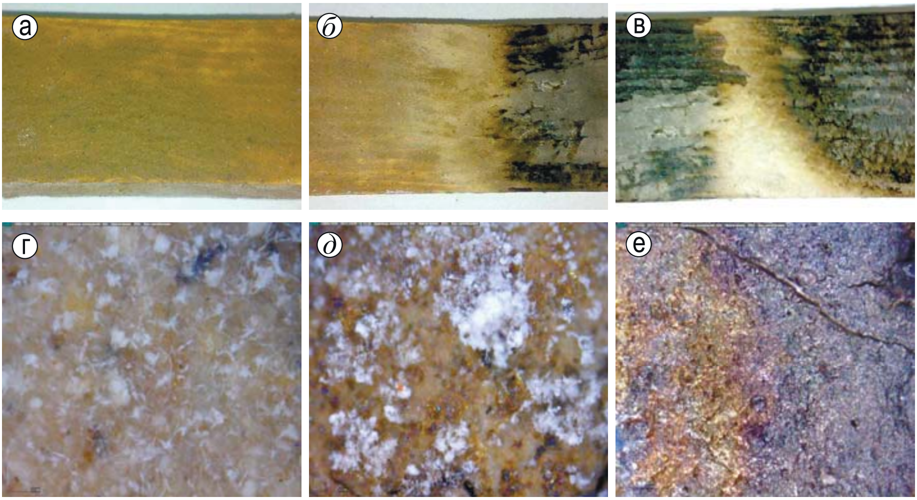


Рис. 9.4. Зовнішній вигляд лужного алюмосилікатного покриття по деревині, модифікованого поліоксіетиленом, після: а – нанесення; б, г – 28 діб тверднення та випробування на горючість; в – після 6 місяців тверднення та випробування на горючість; д, е – поверхня зразка після вогневих випробувань

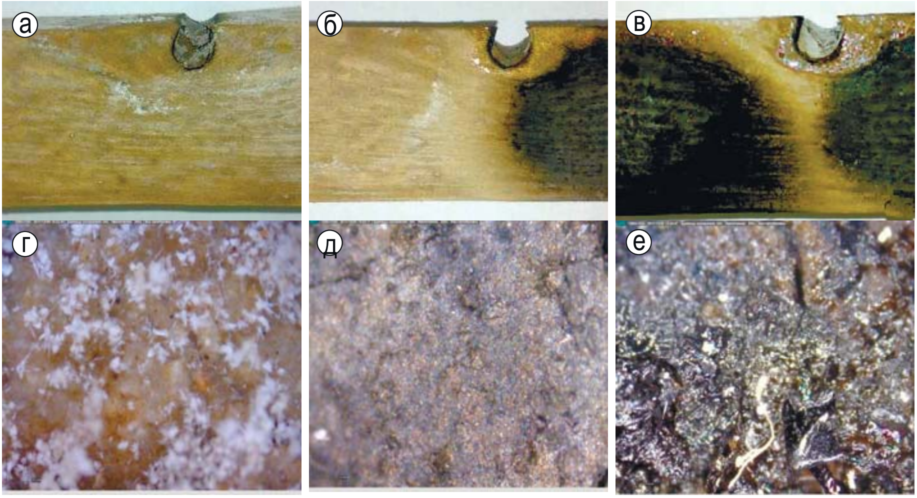


Рис. 9.5. Зовнішній вигляд лужного алюмосилікатного покриття, модифікованого Agocel S2000, після: а – нанесення; б, г – 28 діб тверднення та випробування на горючість; в – після 6 місяців тверднення та випробування на горючість; д, е – поверхня зразка після вогневих випробувань

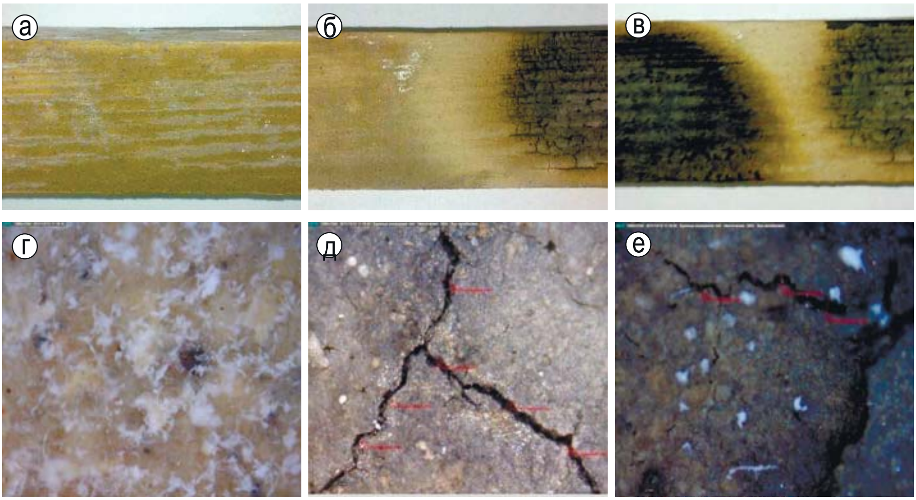


Рис. 9.6. Зовнішній вигляд алюмосилікатного покриття, модифікованого сумішшю поліоксиетилена з Agocel S2000, після: а – нанесення; б – 28 діб тверднення та випробування на горючість; в – після 6 місяців тверднення та випробування на горючість; г – зовнішній вигляд поверхні після 28 діб тверднення; д, е – поверхня зразка після вогневих випробувань

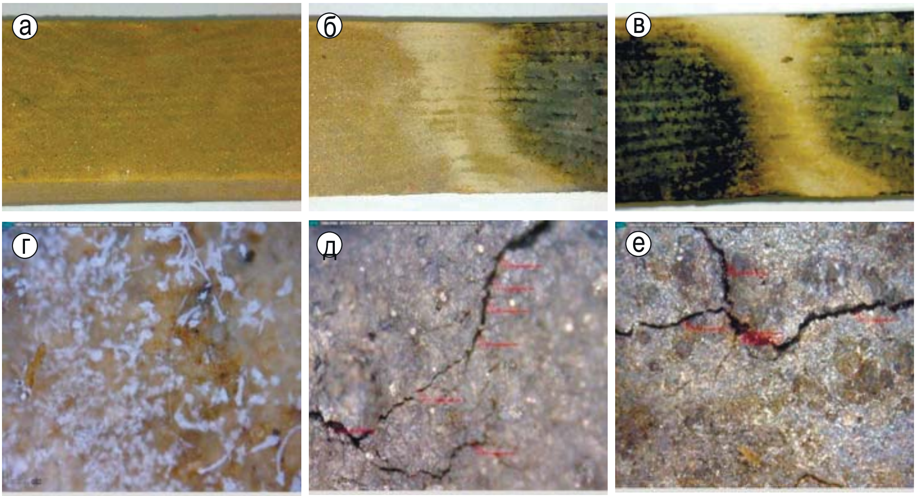


Рис. 9.7. Зовнішній вигляд лужного алюмосилікатного покриття, модифікованого Walocel MT 400 PFV, після: а – нанесення; б, г – 28 діб тверднення та випробування на горючість; в – після 6 місяців тверднення та випробування на горючість; д, е – поверхня зразка після вогневих випробувань

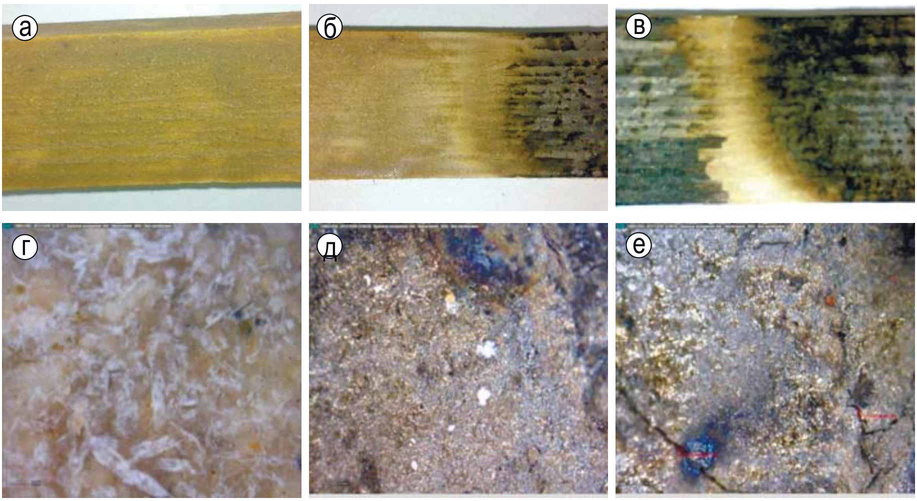


Рис. 9.8. Зовнішній вигляд лужного алюмосилікатного покриття, модифікованого C 11003, після: а – нанесення; б, г – 28 діб тверднення та випробування на горючість; в – після 6 місяців тверднення та випробування на горючість; д, е – поверхня зразка після вогневих випробувань

зразки деревини не займаються (експозиція полум'я 120 сек, температура полум'я – 1300 ºС), спучення покриття не фіксується. На поверхні деревини спостерігається склоподібна плівка з безводних алюмосилікатів. У лужних алюмосилікатних композиціях, вихідної та модифікованих сумішшю поліоксиетилена з Agocel S2000 і Walocel MT 400 PFV на склоподібній поверхні спостерігається розкриття тріщин шириною від 0,033 до 0,12 мм (рис. 9.6, рис. 9.7, д, е), які досягають дерев'яної основи.

У ЛАЗ, модифікованих поліоксиетиленом і С 11003, на склоподібній поверхні виявлено поверхневі тріщин із шириною розкриття від 0,005 до 0,012 мм (рис. 9.4, рис. 9.8, д, е), але без досягання ними дерев'яної основи. Суцільність покриття (без розкриття тріщин) відмічено у лужній алюмосилікатній композиції, модифікованої Agocel S2000 (рис. 9.5, е).

Отримані залежності (рис. 9.9) добре коригують з даними роботи [50] і показують, що швидкість займистості необроблених зразків деревини, незалежно від часу витримки, найбільша і становить величину 0,0072 кг/сек·м2, що в 2,4…3,6 разів вище в порівнянні зі швидкістю втрати маси зразків деревини, оброблених композицією на основі не модифікованого ЛАЗ.

Модифікація ЛАЗ добавками полімерів – поліоксіетиленом, Agocel S2000, сумішшю поліоксиетилена з Agocel S2000, Walocel MT 400 PFV і С 11003 призводить до зменшення швидкості втрати маси оброблених зразків деревини протягом 28 і 180 діб витримки, в середньому, 2,32…3,65 рази в порівнянні з необробленими. Найменшим показником швидкості займистості на 28 добу витримки зразків у перемінних температурно-вологісних полях – 0,001 кг/сек·м^2 характеризується лужна алюмосилікатна композиція, яка модифікована сумішшю поліоксіетилену Agocel S2000, а на 180 добу витримки – 0,0025 кг/сек·м2 характеризується лужна алюмосилікатна композиція, яка модифікована Walocel MT 400 PFV.

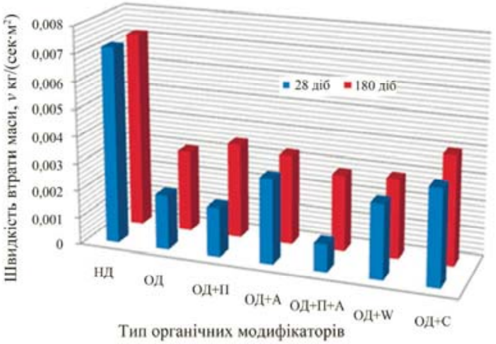


Рис. 9.9. Залежність швидкості втрати маси v (кг/сек·м^2) зразків деревини від часу витримки τ (діб): НД – необроблена деревина; ОД – оброблена деревина. Позначення: П – поліоксіетилен; А – Agocel S2000; суміш поліоксіетилену з Agocel S2000; W – Walocel MT 400 PFV; С – С 11003

По даним роботи [50] мінімальна швидкість вигорання (втрата маси) становить величину 0,0032 кг/сек·м^2. Цьому критерію, з урахуванням реологічних показників [359], відповідають лужні алюмосилікатні композиції, які модифіковані сумішшю поліоксіетилену з Agocel S2000 і Walocel MT 400 PFV.

Узагальнюючи отримані результати можна сказати наступне, що вогнеоброблені зразки деревини лужними алюмосилікатними композиціями, які молифіковані сумішшю поліоксіетилену з Agocel S2000 і Walocel MT 400 PFV, не займаються в зазначений термін витримки (експозиція полум'я 120 сек, температура полум'я – 1300 ºС), спучення покриттів не фіксується, а на поверхні деревини спостерігається склоподібна плівка з безводних алюмосилікатів.

До сучасних систем захисту деревини від займання можна віднести поверхневе чи глибоке просочення її водними та неводними розчинами антипіренів (солі амонію фосфатної, сульфатної, боратної кислот, бури тощо) на глибину 2…5 мм та у нанесенні на поверхню деревини покриттів, здатних до спучування. Вогнезахисна дія розроблених складів покриттів забезпечується використанням спеціальних заповнювачів з низьким коефіцієнтом теплопровідності, а покриттів, що спучуються при нагріванні, утворенню шару поризованого коксу з малою теплопровідністю, який захищає дерев'яну конструкцію від перегріву. Ефективність таких покриттів можна визначити за їх фізико-хімічними властивостями, адгезією з поверхнею деревини та шириною контактної зони.

Дослідження, які приведені в даному параграфі, направлені на визначення ширини контактної зони між покриттям та дерев'яним підкладом, глибини проникнення покриття в дерев'яну основу з метою отримання ефективних покриттів, що спучуються, на основі лужних гідроалюмосилікатів, призначених для захисту деревини та дерев'яних конструкцій від займання [360].

Як видно з рис. 9.10 і рис. 9.11, а, структура покриттів щільна, однорідна з невеликою кількістю повітряних пор. Після дії вогневого чинника (бензиновий пальник з температурою полум'я до 1300 ºС протягом 120 сек.) за рахунок спучення лужної алюмосилікатної речовини та алюмосилікатних гранул внаслідок виділення зі структури продуктів гідратації фізично та хімічно зв'язаної води утворюється поризований камінь з безводних алюмосилікатів з рівномірно розподіленою пористістю (рис. 9.11, б). Структура теплоізоляційного покриття після дії вогневого чинника (рис. 9.12, б) ущільнюється та характеризується незначною кількістю пор, які утворились внаслідок спучення в'яжучої речовини.

Середнє значення ширини контактної зони поміж покриттям, що спучується, з поверхнею сосни до вогневого впливу складає 0,201 мм, глибина проникнення покриття в структуру деревини – 0,101 мм (рис. 9.13, а, в). Після вогневого впливу середнє значення ширини контактної зони поміж покриттям та поверхнею сосни складає 0,198 мм, а глибина проникнення – 0,099 мм (рис. 9.13, б, г).

Середнє значення ширини контактної зони поміж вогнезахисним покриттям і поверхнею берези до вогневого впливу складає 0,147 мм, глибина проникнення покриття в структуру деревини – 0,073 мм (рис. 9.14, а, в). Після вогневого впливу

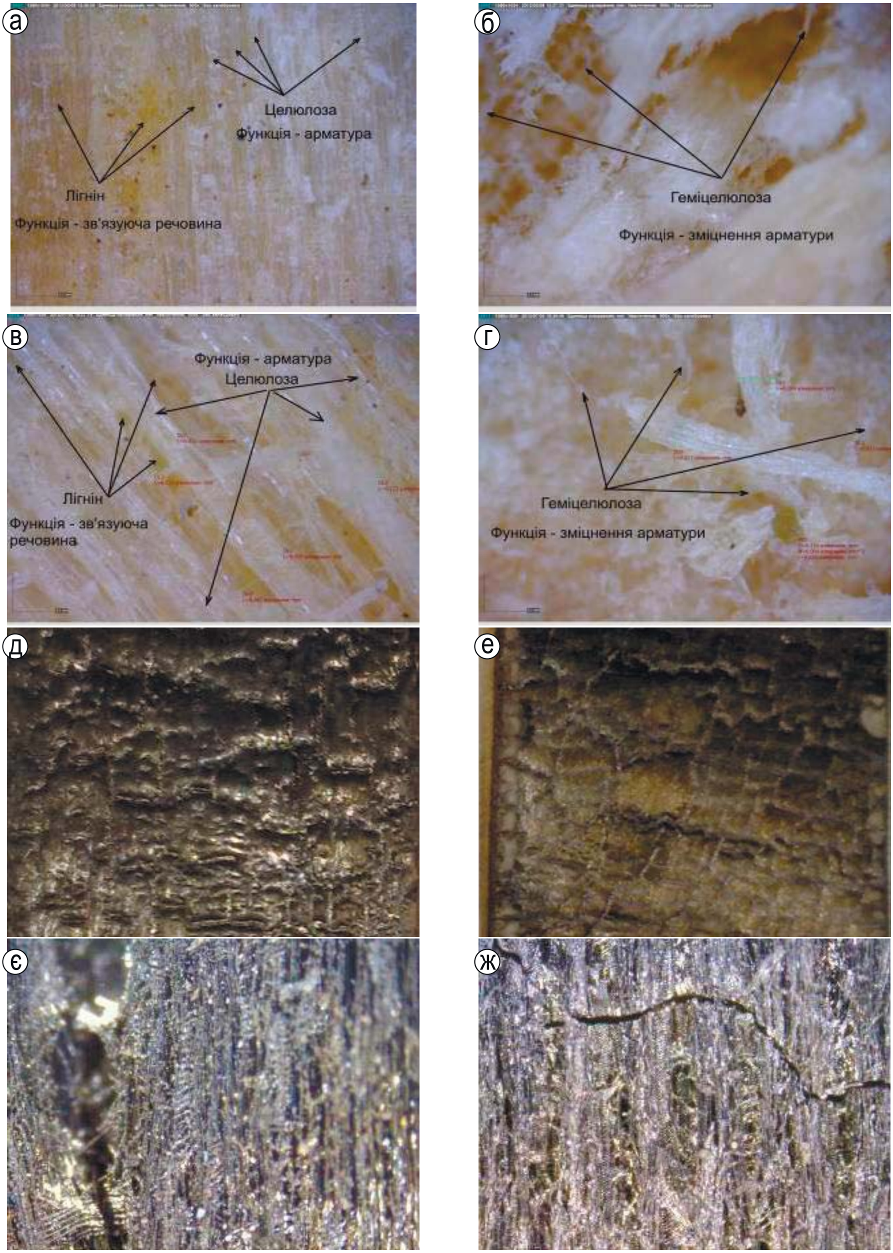


Рис. 9.10. Макроструктура фрагменту сосни (а, б) та берези (в, г) до (а-г) та після вогневого впливу(д-ж) : а, в – бічна поверхня; б, г – торець. Збільшення х500

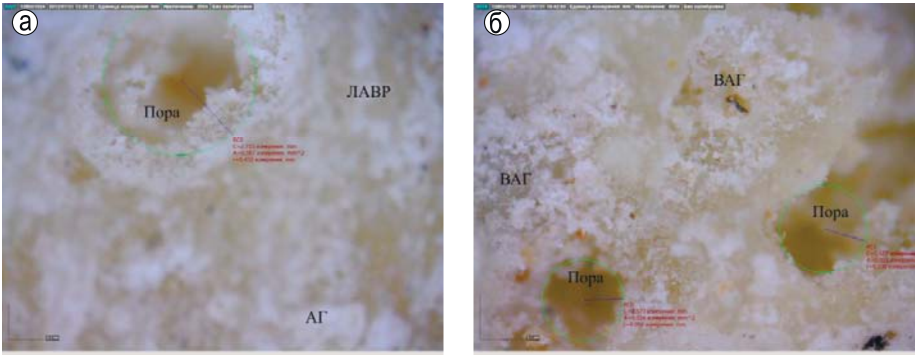


Рис. 9.11. Макроструктура покриття, що спучується, отриманого на основі лужної алюмосилікатної композиції складу $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2{\cdot}20H_2O$ *до (а) та після вогневого впливу (б). Збільшення ×500. Позначення: ВАГ – вспучені алюмосилікатні гранули*

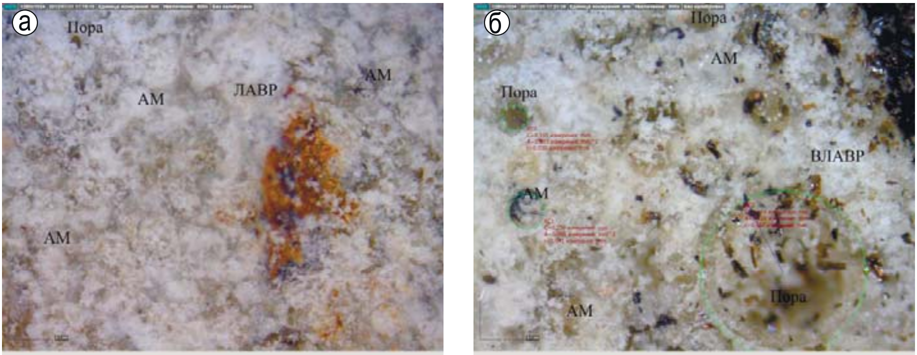


Рис. 9.12. Макроструктура покриття отриманого на основі лужної алюмосилікатної композиції складу $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2{\cdot}20H_2O$ *до (а) та після вогневого впливу (б). Збільшення ×500. Позначення: ВЛАВР – вспучена лужна алюмосилікатна в'яжуча речовина; АМ – алюмосилікатні мікросфери*

середнє значення ширини контактної зони поміж покриттям та поверхнею берези складає 0,097 мм, а глибина проникнення – 0,049 мм (рис. 9.14, б, г).

Аналогічними показниками середньої товщини контактної зони та глибини проникнення поміж покриттям, що спучується, і березовим підкладом, а також поміж покриттям і сосновим підкладом як до, так і після вогневого впливу.

Менші значення ширини контакної зони та гибини проникнення покриттів на березову підкладі пояснюються більш високою її густиною в порівнянні з густиною соснового підкладу.

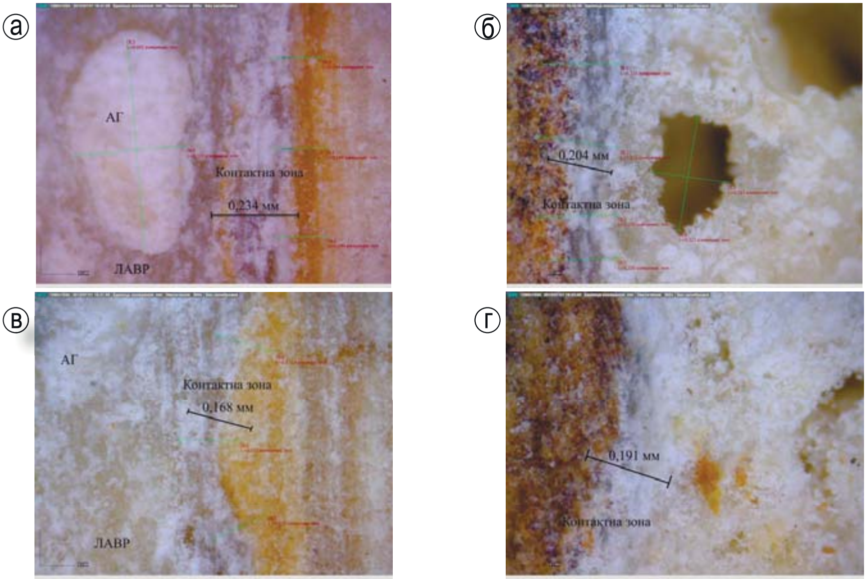


Рис. 9.13. Контактна зона поміж покриттям, що спучується, та дерев'яним підкладом із сосни до (а, в) та після вогневого впливу (б, г). Збільшення ×500

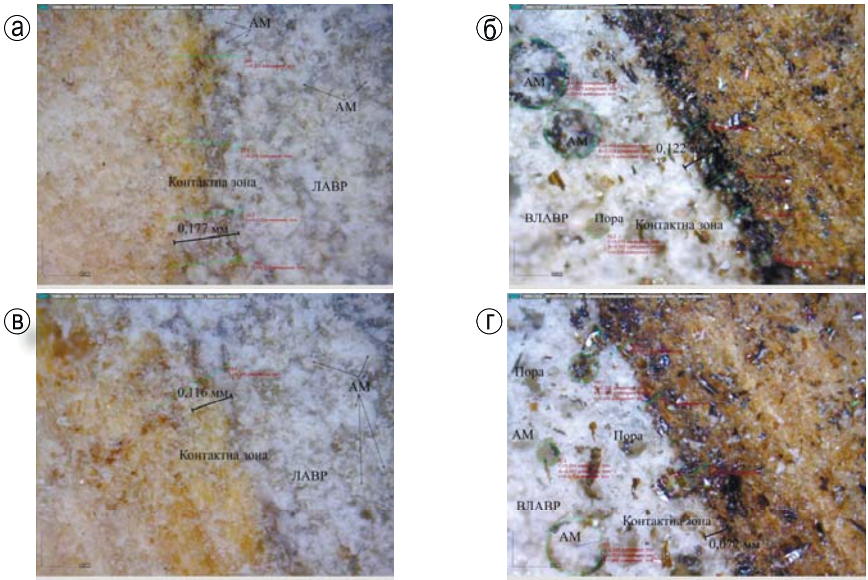


Рис. 9.14. Контактна зона поміж вогнезахисним покриттям і дерев'яним підкладом із берези до (а, в) та після вогневого впливу (б, г). Збільшення ×500

Показано, що ширина контактної зони поміж покиттям та дерев'яним підкладом, глибина поникнення покриття в дерев'яну основу залежить від густини та породи деревини. Відмічено, що ширина контактної зони та глибина проникнення покриттів, що спучуються, до соснового підкладу в момент вогневого впливу зменшується в 1,02 рази в порівнянні з початковими значеннями. Аналогічна закономірність проявляється для покриттів на березовому підкладі: ширина контактної зони та глибина проникнення в момент вогневого впливу в 1,49…1,52 рази зменшується в порівнянні з початковими значеннями.

9.2 Технологія отримання захисних покриттів

У звичайних умовах, після змішування міксером складових компонентів геоцементної дисперсії, вона є механічною сумішшю. Процеси гелеутворення та поліконденсації у напрямку утворення водо нерозчинних алюмосилікатних сполук у такій суміші протікають занадто довго у часі. Тому розглянемо умови прискорення даного процесу структуроутворення під дією кавітаційних ефектів.

В даний час кавітаційні технології отримали широке впровадження у багатьох технологічних процесах хімічних, нафтогазопереробної промисловості, кріогенної техніки [361, 362]. Відомо, що хімічні та фізичні ефекти викликаються пульсаціями і спаданням кавітаційних бульбашок і можуть істотно підвищити емульгування, змішання рідин і т.п. Існують різні методи отримання кавітаційних процесів (гідродинамічна кавітація, ультразвукова тощо [362-364]), а отже і різні моделі руху кавітаційних бульбашок, наприклад, модель зі стабільними пульсуючими кавітаційними бульбашками, розміри яких змінюються в межах $R_{min} \leq r \leq R_p$ з характерним всмоктуванням певної кількості газу і зміну бульбашки до розмірів Rp. До другої моделі належить нестійкі схлопування бульбашки, коли при схлопуванні швидкість радіального руху кордонів бульбашки швидко зростає.

У роботах [364-368] показано, що в загальному випадку рівняння описують зміни радіуса бульбашки з урахуванням в'язкості і поверхневого натягу σ може бути представлено у вигляді:

$$r\ddot{r} + \frac{2}{3}\dot{r} + \frac{1}{\rho}\left[p_{cm} - p_m \cdot \sin \omega t - p_{НП} + \frac{2\sigma}{r} + \frac{4\mu\dot{r}}{r} - \left(p_{r0} + \frac{2\sigma}{r_0} \right) \cdot \left(\frac{r_0}{r} \right)^{3\lambda} \right] = 0 \quad (9.1)$$

де r – радіус пухирця;

ρ, σ, μ – густина, поверхневій натяг і в'язкість рідини;

p_{cm} і $p_м$ – гідростатичний тиск і амплітуда звукового тиску;

ω – кругова частота акустичних коливань;

t – час;

γ – відношення теплоємкостей;

p_{r0} і $p_{нп}$ – тиск газу в нижній частині бульбашки та тиск насиченого пару при незмінній температурі рідини T_∞.

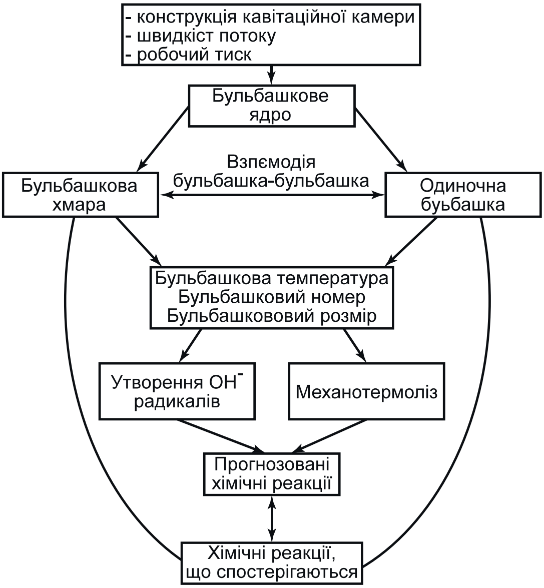


Рис. 9.15 Спрощена теоретична схема кавітаційного процесу гідродинамічної кавітації [369]

На рис. 9.15 представлена спрощена теоретична схема кавітаційного процесу гідродинамічної кавітації.

Як видно з рис. 9.15 для теоретичних досліджень кавітації потрібно знати три параметри: конструкцію робочої камери гомогенізатора швидкість потоку рідини і робочий тиск. Але як показують дослідження по вивченню гідродинамічної кавітації, що параметр - робочий тиск є легко вимірюваним, але не визначальним для даного процесу.

Основним параметром впливу кавітації на оброблюване дисперсійне середовище можна назвати кількістьбульбашок, що утворюються у дисперсійному потоці і їх схлопування. Визначення деяких фізико-хімічних ефектів можливо візуально, як видно зі схеми рис. 9.15.

Розглянемо докладно вплив сил поверхневого натягу на стійкість кавітаційної порожнини (бульбашки).

Тиск порожнини визначається згідно залежності:

$$p_0 + \frac{2\sigma}{R_m} \quad (9.2)$$

де p_0 – рівноважний тиск в рідкій фазі геоцементної дисперсії;
σ – поверхневий натяг;
R_m – радіус сферичної порожнини (бульбашки).

Припускаємо, що порожнина змикається тільки під дією цих сил, тиск усередині порожнини і рідкій фазі геоцементної дисперсії дорівнюють нулю (або однакові при малих нульових значеннях).

Рідинна фаза геоцементної дисперсії вважається ідеальною і нестисливою. При такому граничному спрощенні задачі наочніше виступає роль сил поверхневого натягу на стійкість порожнини при стискуванні.

Запишемо в загальному вигляді рівняння Релея-Плессета для динаміки бульбашок [370]

$$\frac{p_b - p_\infty}{\rho} = R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 + \frac{4\nu}{R}\dot{R} + \frac{2\sigma}{\rho R} \qquad (9.3)$$

де p_b – тиск газової суміші в порожнині (бульбашці);

p_∞ – зовнішні змінні тиски;

ν – кінематичний коефіцієнт в'язкості рідинної фази геоцементної дисперсії;

ρ – густина геоцементної дисперсії.

Враховуючи початкові умови задачі рівняння (9.3) набуває вигляду:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 + \frac{2\sigma}{\rho R} = 0 \qquad (9.4)$$

Швидкість руху може бути отримана з (9.4) інтегруванням, внаслідок якого отримали таку формулу:

$$\dot{R} = -\left[\frac{2\sigma}{\rho R}\left(\frac{R_m^2}{R^2} - 1\right)\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (9.5)$$

Для отримання формули (9.6) розглядаємо тільки заключну стадію схлопування порожнини. Конкретизуємо цю стадію радіусом R_*, що задовольняє умові $(R_*/R_m)^2 << 1$. Приймемо, наприклад, $(R_*/R_m)^2 = 0,1$, а відлік часу t будемо вести від радіуса R_*. На радіусі $R=R_*$ швидкість визначається з (9.5), але час досягнення цих значень R_* і $\ddot{R}_*$ від початкового радіуса R_m залишається невідомим. В подальшому аналізі визначення цього часу не потрібно.

Виконуючи інтегрування в межах від R_* до R і від 0 до t, знаходимо:

$$R = R_*(1-\tau)^{\frac{2}{5}} \left| \tau = \frac{t}{t_c}, t_c = \frac{1}{5}\left(\frac{2\rho R_*^5}{\sigma R_m^2}\right)^{\frac{1}{2}} \right| \qquad (9.6)$$

де τ – час схлопування порожнини (бульбашки);

t_c – відрізок часу, протягом якого радіус порожнини від R_* доходить до центру.

Таким чином, закон руху поверхні порожнини на заключній стадії при прийнятих вище припущеннях є таким, що у разі дії тиску в рідинній фазі

геоцементної дисперсії [370]. Відмінність полягає лише в значенні часу tc проходження поверхні порожнини від радіуса R_* до центру. Внаслідок цього для цих співвідносин справедливі вирази [400]:

$$\frac{\dot{R}}{R} = -\frac{2}{5t_c\left(1-\tau\right)}, \frac{\ddot{R}}{R} = -\frac{6}{25t_c^2\left(1-\tau\right)^2} \tag{9.7}$$

З урахуванням вказаного рівняння стійкості бульбашки [52], записаного відносно до відхилення $\varepsilon_i=a_i/R$, яке вважається малим в порівнянні з одиницею при всіх і >>2, то рівнянню (9.7) можна надати вигляду:

$$\left(1-\tau\right)^2 \frac{d^2\varepsilon_i}{d\tau^2} - 2\left(1-\tau\right)\frac{d\varepsilon_i}{d\tau} + \frac{6i}{25}\left[1 + \frac{\left(i^2-1\right)\left(i+2\right)R_*^2}{3iR_m^2}\left(1-\tau\right)^{\frac{4}{5}}\right]\varepsilon_i = 0 \tag{9.8}$$

Опускаємо перший член в рівнянні (9.8). Окрім того, в цьому рівнянні другий член в дужках ε_i і малий в порівнянні з одиницею, якщо $i<(R_m/R_*)^2$. При $R_m/R_*=10$ и $i=2$ він дорівнює $0{,}025(1\text{-}\tau)^{4/5}$. Тому наближене рішення рівняння (9.8) представлено тим же виразом, що і в роботі [371] і його можна вважати модифікаційним. З цього випливає, що нестійкість порожнини при її змиканні під дією поверхневого натягу зумовлена досягнутими до заключної стадії схлопування швидкості та прискоренням межі. Ці значення $\dot{R}_*$ і $\ddot{R}_*$ визначаються рівняннями (9.4 і (9.5). Відзначимо, що в порядку узагальнення класичної роботи Тейлора в роботі [372-403] розглядається стійкість порожнини під дією сил поверхневого натягу в припущенні, що чисто радіальний рух відбувається під дією постійного в часі прискорення, заданого в початковий момент руху.

Таким чином, оцінюючи впливу сил поверхневого натягу при схлопуванні порожнини поверхневий натяг не применшує відхилення від сферичності і не стабілізує її.

Для реалізації досліджень з впливу гідродинамічної кавітації на процеси диспергації та масорозчинення твердої фази в рідинній фазі геоцементної дисперсії була створена експериментально-дослідна кавітаційна установка (рис. 9.1). Принцип дії дослідної установки полягає в циркуляційному прокачуванні геоцементної дисперсії з реактора за допомогою гвинтового насосу через гомогенізатор (кавітатор). Регулювання гідродинамічного потоку забезпечується спеціальним механізмом, а фіксації тисків відбуваються за допомогою манометра МН-1 і вакуметра ВК, температури – за допомогою температурних датчиків, вмонтованих в гомогенізатор і реактор.

Вихідними даними для розрахунку гідродинамічного кавітатора є тиск подачі геоцементної дисперсії P_1=10,0 МПа і її витрата Q = 2 м^3/год. Площу критичного перетину кавітатора визначали за формулою [375-378]:

$$F_{кр} = \frac{G_к}{\mu_к\sqrt{2g\gamma\left(P_1 - P_k\right)}} \tag{9.9}$$

де G_k – секундна вагова витрата рідини кавітатора (рівний 8,33 кг/с);

$\mu_к$ – коефіцієнт витрати кавітатора (приймається рівним 0,96);
g =9,81 см/с^2 – прискорення вільного падіння;
γ =0,00162 кг/с^2 – густина геоцементної дисперсії;
$P_к$ – тиск в кавітаційній камері який приймається рівним тску насичених парів води – 0,0024 МПа.

Площа прохідного перетину генератора, визначена за формулою (9.9), становить 0,97 см^2, а діаметр критичного перетину $d_{кр}$ = 11,0 мм. Решта геометричні параметри генератора вибираються відповідно до [379, 380] і наведені на рис. 9.16.

На рис. 9.17 наведені розрахункові залежності [379-381] очікуваних розмахів і частоти коливань геоцементної дисперсії, створюваних кавітатором.

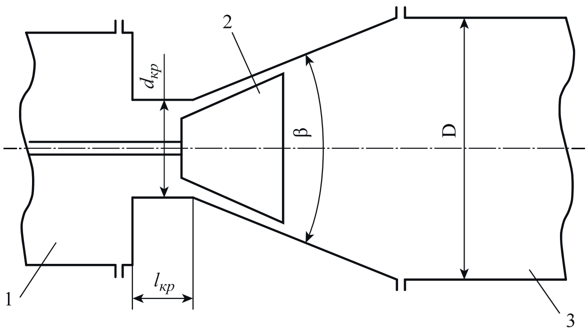


Рис. 9.16 Кавітатор: 1 – вхідний трубопровід; 2 – генератор-кавітатор $d_{кр}$ = 35 мм; β=20°; D = 4 $d_{кр}$; $l_{кр}$= 0,6…2 $d_{кр}$; 3 – вихідний трубопровід

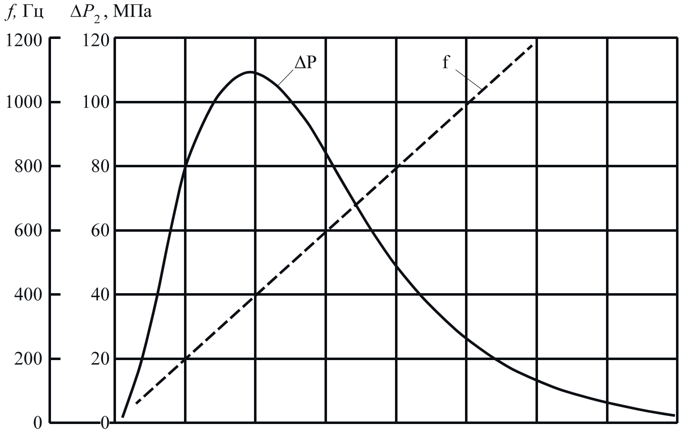


Рис. 9.17 Розрахункові залежності очікуваних розмаху і частоти коливань геоцементної дисперсії на виході з кавітатора

Із представлених результатів видно, що при правильному підборі прохідної площі кавітатора, що забезпечує значення підпору в діапазоні P_2= (0,15...0,25) P_1, тиск на виході з трубопроводу кавітатора в імпульсі, в середньому, перевищує тиск, який створює гвинтовий насос у 2,5...2,7 рази.

Формулу, що зв'язує параметри кавітатора коливань і вихідного трубопроводу, можна отримати, прирівнявши витрати через кавітатор коливань та трубопровід.

Витрата гецементної дисперсії через генератор коливань (кавітатор) дорівнює:

$$G_k = \mu_k \cdot F_{kp}\sqrt{2g \cdot \gamma \cdot \Delta P_к} \tag{9.10}$$

де $\Delta P_к$ – перепад тиску н кавітаторі коливань.

Витрата геоцеменної дисперсії через сопло вихідного трубопроводу дорівнює:

$$G_ф = \mu_ф \cdot F_{kp}\sqrt{2g \cdot \gamma \cdot \Delta P_ф} \tag{9.11}$$

де $\mu_ф$, $F_ф$ – коефіцієнт витрати та площа прохідного перерізу сопла;
$\Delta P_ф$ – перепад тиску на соплі.

Прирівнявши рівняння (9.10) і (9.11), отимаємо:

$$\mu_k \cdot F_{kp}\sqrt{2g \cdot \gamma \cdot \Delta P_к} = \mu_ф \cdot F_{кр}\sqrt{2g \cdot \gamma \cdot \Delta P_ф} \tag{9.12}$$

Беручи до уваги, що $\Delta P_г = P_1 - P_к$, і $\Delta P_ф = P_2 - P_a$, де P_a – атмосферний тиск. Із врахуванням цього, що $P_к << P_o$ та $P_a << P_o$ приближено можна записати, що $\Delta P_г \approx P_1$ і $\Delta P_ф \approx P_2 \approx P_o \tau$, де $\tau = P_2/P_1$ – параметр кавітації.

З урахуванням зроблених припущень вираз (9.12) приводиться до виду:

$$\mu_k \cdot F_{kp}\sqrt{P_0} = \mu_ф \cdot F_{кр}\sqrt{P_0}\sqrt{\tau}$$

$$\mu_k \cdot F_{kp} = \mu_ф \cdot F_{кр}\sqrt{\tau}$$

або

$$\frac{F_ф}{F_{кр}} = \frac{\mu_Г}{\mu_ф\sqrt{\tau}} \tag{9.13}$$

З виразу (9.13) прохідна площа вихідного трубопроводу визначається як

$$F_ф = \frac{\mu_Г}{\mu_ф} \cdot \frac{F_{кр}}{\sqrt{\tau}} \tag{9.14}$$

У табл. 9.1 наведені характеристики джерела енергії та технологічні характеристики:

- для стаціонарного струменя потоку – визначені за параметрами кавітаційного пристрою без дії кавітації;
- для пульсуючого струменя потоку – розраховані за формулами (9.9) і (9.14).

Таблиця 9.1

Порівняльні оціночні характеристики стаціонарного та пульсуючою струменів геоцементної дисперсії в кавітатрі

Показники	Стаціонарний струмінь потоку	Пульсуючий струмінь потоку
Характеристики джерела енергії		
тиск подачі	2,0 МПа	2,0 МПа
продуктивність насоса	2,0 $м^3$/год	2,0 $м^3$/год
потужність приводного двигуна	5,5 кВт	5,5 кВт
Технологічні характеристики		
критичний перетин кавітатора	–	$11\cdot10^{-3}$ м
максимальний тиск в трубопроводі	4,0 МПа	10,8 МПа (в імпульсі)
прохідний перетин сопла	$0{,}122\cdot10^{-4}$ м	$0{,}191\cdot10^{-4}$ м
тривалість імпульсу	–	$8{,}3\cdot10^{-4}$ с
витрата через сопло	0,694 кг/с	1,26 кг/с
швидкість струменя	56,9 м/с	66,0 м/с
енергія удару	1,86 Дж	4,56 Дж

Швидкість витікання пульсуючого струменя визначалася за середньо інтегральним значенням пульсації тиску, а енергія удару за час дії імпульсу, Δt = 1/3Т (який визначався експериментально для τ = 0,2 і становив ≈1/3 періода коливання).

Як відомо кавітація виникає в результаті місценого зниження тиску в рідині або геоцементній дисперсії, яка може відбуватися або при збільшенні її швидкості, або при зменшенні швидкості потоку в момент колапсу з утворенням акустичнної хвилі великої інтенсивності під час полуперіоду розрідження [382]. Коли місцевий тиск рідини в деякій точці падає нижче величини, що відповідає тиску насиченої пари при даній навколишній температурі, тоді рідина переходить в інший стан, утворюючи, в основному, фазові порожнечі, які називаються кавітаційними бульбашками. Переміщуючись з потоком в область з більш високим тиском або під час на півперіоду стиснення, бульбашка зачиняються, випромінюючи при цьому ударну хвилю з високою концентрацією енергії. Під час кавітації відповідно низька середня щільність енергії звукового поля трансформується у високу щільність енергії всередині і поблизу схоплювання бульбашки. Внаслідок такої трансформації енергії в момент кавітації виникає електризація бульбашок, збуджується їх хмарність, проходять процеси диспергації, масо розчинення, розпад рідини на складові радикали та інше, тобто вона є основним ініціатором фізико-хімічних процесів, які виникають в рідині під дією кавітації [381].

Процес схлопування кавітаційних бульбашок заклечається в наступному, а саме: після утворення бульбашки починається його зростання під дією розтягуючих на напружень в рідині і одночасне заповнення розчиненим у ній газом і насиченою парою. Тиск в рідині складається зі статичної та динамічної (звуковий тиск) частин. коли швидкість руху оболонки бульбашки стане рівною нулю, закінчиться підготовчий напівперіод формування та пухирець буде готовий для роботи в основному напівперіоді та в напівперіоді колапсу. Саме цей момент зображений на рис. 9.18.

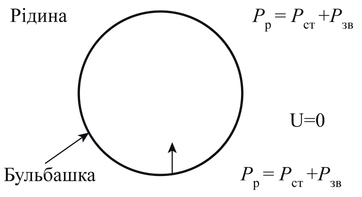


Рис. 9.18 Стадія схлопування кавитаційної бульбашки: $P_р$ – тиск в рідині; $P_{ст}$ – статичний тиск; $P_{зв}$ – звуковий тиск; $P_п$ – внутрішній тиск в кавітаційній бульбащі; $P_г$ – тиск газів; $P_{нп}$ – тиск насичених парів в рідині; U – швидкість руху оболонки бульбашки до центру. У початковій стадії U = 0

Під впливом тиску в рідинігеоцементної дисперсії оболонка бульбашки починає рух по напрямку до центру з підвищується прискоренням (Рис. 9.18). За рахунок термодинамічних газових процесів в кавітаційному бульбащі підвищуються тиск і температура.

Під впливом ультразвуку надвисокої інтенсивності кавітаційна бульбашка запасає кінетичну енергію, достатню для подолання тиску, який виник в наприкінці другої стадії. Оболонка бульбашки, за рахунок підвищення прискорення, досягає швидкості вище швидкості звуку, і в цей момент змінюються умови всередині бульбашки (Рис. 9.19, рис. 9.20).

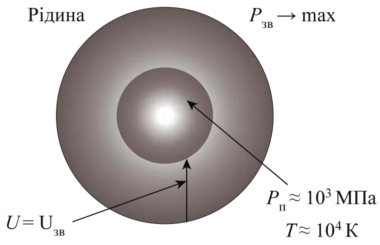


Рис. 9.19 Друга стадія схлопування кавітаційної бульбашки

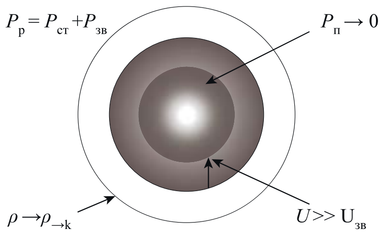


Рис. 9.20 Третя стадія схлопування кавітаційної бульбашки

Зміст бульбашки починає конденсуватися на внутрішній стороні оболонки бульбашки, а тому знижується тиск в бульбашці; оболонка бульбашки може зменшуватися й подалі. Руху стінки (сфери) бульбашки у напрямку до центру вже ніщо не перешкоджає, а прискорення стінки постійно підвищується. Швидкість руху оболонки бульбашки до центру дорівнює швидкості звуку. Відомо, що позначені умови в кавітаційному бульбашці (Pb~103 МПа, T ~ 104 K) є кінцевими для процесу колапсу [382]. В останній стадії рух бульбашки до центру закінчується і бульбашка схлопуєься (Рис. 9.21).

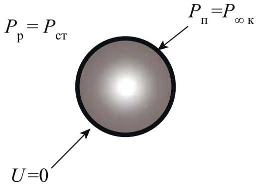


Рис. 9.21 Четверта стадія схлопування кавітаційної бульбашки

При схлопуванні кавітаційного пухирця виділяється кінетична енергія, яка перетворюється в енергію активації різних реакцій:

$$W_{кін} = 2\pi\rho U^2 R^4 \int_R^\infty \frac{dr}{r^2} = 2\pi\rho U^2 R^3 \qquad (9.15)$$

де U – швидкість сферичної стінки;
R – миттєвий радіус сфери, що схлопується.

Швидкість визначається за формулою:

$$U = \sqrt{\left(\frac{2}{3}\right) \cdot \left(\frac{P}{\rho}\right)} \left(\frac{R_0^3}{R^3} - 1\right) \qquad (9.16)$$

де R_0 – першопочатковий радіус сфери (Рис. 9.22).

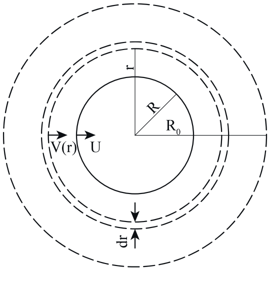


Рис. 9.22 Модель кавітаційної бульбашки

У зв'язку з тим, що в момент захлопування порожнини швидкість руху сферичної стінки стає сумірною зі швидкістю звуку в рідкому середовищі, тому необхідно вибрати апроксимацію руху межі розділу, яка враховує ефекти стисливості рідини геоцементної дисперсії.

Такою апроксимацією є апроксимація Кірквуда-Бете (9.17), яка найкращим чином описує стадію захлопування кавітаційного пухирця [383]:

$$R\left(1-\frac{U}{A}\right)\frac{d^2R}{dt^2}+\frac{3}{2}\left(1-\frac{U}{3A}\right)\left(\frac{dR}{dt}\right)^2-\left(1+\frac{U}{A}\right)H-\frac{U}{A}\cdot\left(1-\frac{U}{A}\right)R\frac{dH}{dR}=0 \quad (9.17)$$

де $A=\sqrt{\frac{1}{\beta\rho_{L0}}\left(\beta\left(P-P_{L0}\right)+1\right)}$ – локальна швидкість звуку в рідині геоцесентної дисперсії;

$H=\frac{1}{\beta\rho_{L0}}\cdot\ln\frac{\beta\left(P_{\nu}-\frac{2\sigma}{R}-P_{L0}\right)}{1-\beta P_A\sin\omega t}$ – вільна ентальпія на поверхні сфери [384, 385].

Диференціальне рівняння другого порядку не може бути вирішено аналітично в загальному вигляді. Для пошуку чисельного рішення застосовується метод кінцевих різниць [379]. Суть даного методу полягає в тому, що область безперервної зміни аргументу замінюється сіткою – кінцевою дискретною безліччю точок, які називаються вузлами. Діскретизуємо часовий параметр і кожному значенню часу ti зіставимо значення радіуса. Аналогічно безперервні функції швидкості звуку в рідині і питомої ентальпії замінимо значеннями на і-му кроці: Ai і Hi відповідно. Похідні замінимо їх апроксимаціями. В результаті застосування методу сіток система рівнянь заміняться кінцево-різничною схемою:

$$R_i\left(1-\frac{R_i-R_{i-1}}{A_i\Delta t}\right)\frac{R_i-2R_{i-1}+R_{i-2}d^2R}{(\Delta t)^2}+\frac{3}{2}\left(1-\frac{R_i-R_{i-1}}{3A_i\Delta t}\right)\left(\frac{R_i-R_{i-1}}{\Delta t}\right)^2- \quad (9.18)$$

$$-\left(1+\frac{R_i-R_{i-1}}{A_{i-1}\Delta t}\right)H_{i-1}-\frac{R_i-R_{i-1}}{A_{i-1}\Delta t}\cdot\left(1-\frac{R_i-R_{i-1}}{A_{i-1}\Delta t}\right)R_i\frac{H_{i-1}-H_{i-2}}{R_i-R_{i-1}}=0$$

$$A_{i-1}=\sqrt{\frac{1}{\beta\rho_{L0}}\left(\beta\left(P_i-P_{L0}\right)+1\right)} \quad (9.19)$$

$$H_{i-1}=\frac{1}{\beta\rho_{L0}}\cdot\ln\frac{\beta\left(P_{\nu}-\frac{2\sigma}{R_{i-1}}-P_{L0}\right)}{1-\beta P_A\sin\omega t} \quad (9.20)$$

Рішення даної системи рівнянь може бути знайдено засобами обчислювальної техніки. У ході виконання роботи була розроблена інформаційна система, моделююча процес схлопування кавітаційного пухирця, зовнішній вигляд основного вікна якої представлений на рис. 9.23.

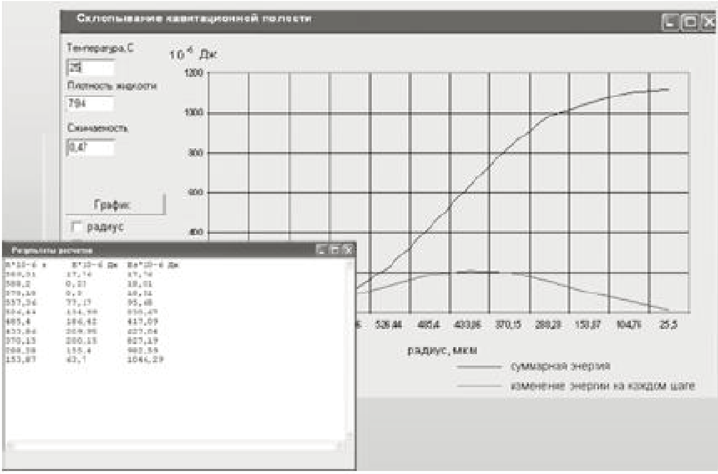


Рис. 9.23 Вигляд основного вікна програми

Програма реалізована засобами середовища візуального проектування Borland Delphi 7 і дозволяє [379]:

- розрахувати значення енергії виділяється в процесі схлопування кавітаційного пухирця;
- побудувати графік залежності енергії від радіуса;
- автоматично зберегти параметри розрахунку і результати моделювання в окремому файлі.

Програма має простий графічний інтерфейс користувача. Отримані розрахункові значення енергій, що виділяються в процесі схлопування кавітаційного пухирця, представлені в табл. 9.2.

Табличні значення енергії розриву зв'язків оксидних та аморфних сполук представлені у табл. 9.3 [385-388].

Таблиця 9.2

Розрахункові значення енергії

Радіус бульбашки 10^{-6} м	Енергія, що виділяється при схлопуванні кавітаційної бульбашки	
	Зміна енергії E 10^{-6}Дж	Сумарна енергія Es 10^{-6} Дж
588,2	0,25	18,01
578,18	0,5	18,51
557,36	77,17	95,68
526,44	134,99	230,67
485,4	186,42	417,09
433,86	209,95	627,04
370,15	200,15	827,19
288,28	155,4	982,59
153,87	63,7	1046,29

Таблиця 9.3

Табличні значення енергії розриву зв'язків

Види зв’язків	Енергія розриву зв’язків, Дж
O-H	$71{,}63\cdot10^{-20}$
O-Si	$460\cdot10^{-20}$
O-Al	$548\cdot10^{-20}$
Si-O-Si	$800{,}4\cdot10^{-20}$
Al-O-Al	$548\cdot10^{-20}$
C-O	$178{,}8\cdot10^{-20}$

Із таблиць 9.2 і 9.3 видно, що розрахункова енергія вище майже на 8 порядків енергій розриву зв’язків. Розрахункові значення енергії, що виділяється при схлопуванні кавітаційної порожнини, можна визначити по шумам і частотам (рис. 9.24), які цілком достатньо щоб розірвати хімічні зв’язки для отримання наночасток алюмосилікатних молекул в рідинній фазі алюмосидікатної суспензії. [389]

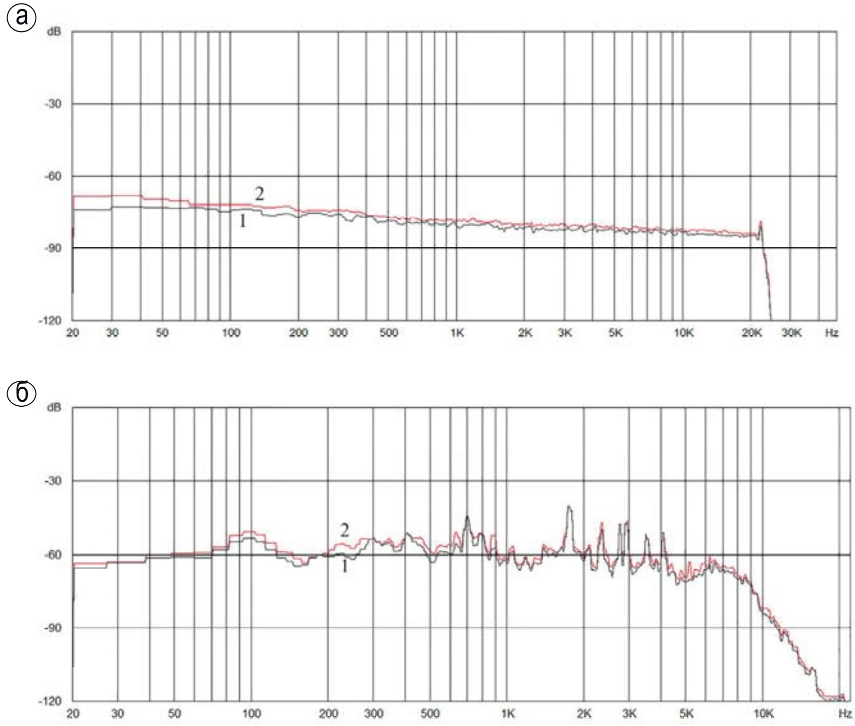


Рис. 9.24 Акустограми алюмосилікатних дисперсій до (а) та під час (б) кавітаційної обробки: 1, 2 – мінімалльний та максимальний розмах амплітуд

Отримані результати досліджень узгоджуються з основними положеннями теорій Релея-Плесета, Кірквуда-Бете, Моргуліса та Вітенько, що обґрунтовуються динамічною дією парогазової фази, подрібненням дисперсних частинок, зміною фізико-хімічних параметрів рідкої фази та утворенням активних мономерних молекул алюмосилікатів, зародків цеоліто- та слюдоутворення на нанорівні [388, 390-393].

Встановлено, що для пульсуючого струменя енергія удару становить 4,56 Дж, а для стаціонарної – 1,86 Дж, т. ч. енергія удару пульсуючою струменя в 2,5 рази вище, ніж енергія удару при стаціонарному стіканні геоцементної дисперсії.

Показано, що ядро пульсуючого струменя зберігається на відстані в ≈ 2,5 рази більшій в порівнянні зі стаціонарною струменем.

Для підтвердження вище зазначених викладок алюмосилікатну суспензію складу $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}5SiO_2{\cdot}20H_2O$ було оброблено в сконструйованому динамічному кавітаторі (рис. 9.16). По даним робіт [308-383, 422] розраховували число кавітації:

$$\chi = \frac{2(P - P_s)}{\rho v^2} \tag{9.21}$$

де P – тиск потоку, Па;
P_s – тиск насичених парів, Па;
ρ – густина геоцементної дисперсії, кг/м^3;
v – швидкість потоку на вході сопла, м/с.

враховуючи той факт, що кавітація виникає при досягненні потоком граничної швидкості V=Vc, коли тиск в потоці стає рівним тиску пароутворення (насичених парів) і енергію активації:

$$E = tg\varphi \cdot R \tag{9.22}$$

де tgφ – кут нахилу кривої залежності р = $f(t)$;
R =8,31 Дж/моль
К – універсальна газова стала.

Враховуючи геометричні розміри кавітатору, визначали живий переріз і значення швидкостей потоку в залежності від змін тиску в динамічному кавітаторі виявлено умови кавітаційної обробки геоцементних дисперсій, завдяки яким, минаючи стадію золю, утворюється наномолекулярний алюмосилікатний гель (рис. 9.25).

Показано, що при кавітаційному режимі (тиск 8,0 атм., температура 28 °С, число кавітації Х=0,29<1 – плівкова кавітація) на 5 хв. обробки фіксуються інтенсивні процеси диспергації та масорозчинення складових твердої фази геоцементної дисперсії (енергія активації процесу складає 8,025 Дж/моль·К) (рис. 9.26); при суперкавітаційному режимі (9 атм., температура 35 °С, число кавітації Х=0,088<<1 – суперкавітація) на 10 хв. обробки відбуваються значні енергетичні всплески, (енергія активації процесу складає 11,438 Дж/моль·К),

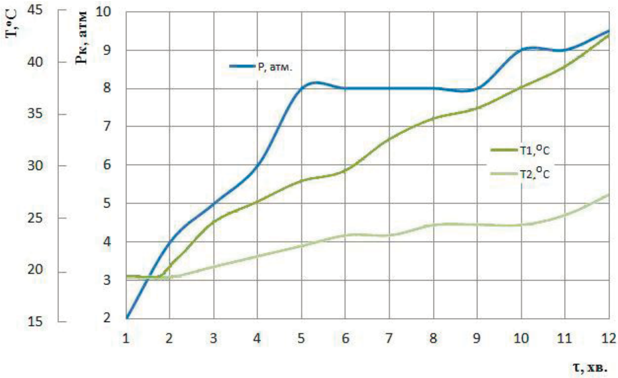


Рис. 9.25 Кінетика зміни тиску та температур геоцементної дисперсії в залежності від часу обробки:
Рк – тиск в кавітаторі;
Т1 і Т2 – температура в кавітаторі та реакторі

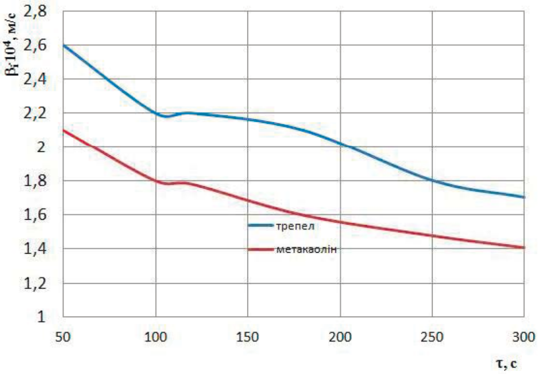


Рис. 9.26 Зміна коефіцієнтів масовіддачі під час розчинення твердих фаз геоцементної дисперсії

які направлені на розрив зв'язків складових геоцементної дисперсії у напрямку утворення активних наномолекул цеоліто- та гідрослюдистих фаз (табл. 9.3, [390, 395-397]).

Із даних рис. 9.27 видно, що геоцементна дисперсія, яка не підлягала кавітаційній обробці, в інтервалі від 0 до 45 хв. зменшує свою динамічну в'язкість від $27{,}97 \cdot 10^{-2}$ Па·с до $18{,}3 \cdot 10^{-2}$ Па·с, а після 45 хв – збільшує до $19{,}84 \cdot 10^{-2}$ Па·с. Така залежність зміни динамічної в'язкості пояснюється проходженням масорозчинних процесів в дисперсії, а саме: розчиненням твердої фази в рідкій фазі геоцементної дисперсії. У більш тривалих проміжках часу від 60 до 360 хв. значення динамічної в'язкості збільшуються і 5,4 раз перевищують значення початкової в'язкості геоцементної дисперсії.

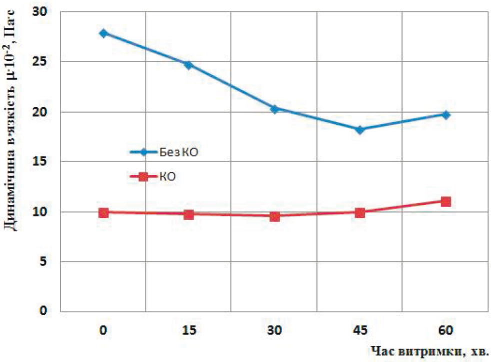


Рис. 9.27 Зміна динамічної в'язкості геоцементних дисперсій у часі

Після кавітаційної обробки алюмосилікатної суспензії в інтервалі часу від 0 до 45 хв. спостерігається стабілізація значень динамічної в'язкості $9{,}83 \cdot 10^{-2}$ Па·с. після 45 хв витримки значення динамічної в'язкості збільшуються до $11{,}09 \cdot 10^{-2}$ Па·с і залишаються стабільнми більше 360 хв. витримки. Отримана залежність пояснюється інтенсифікіюючою дією кавітаційних ефектів на проходження масорозчинних (рис. 9.26) процесів в алюмосилікатній суспензії в інтервалі від 0 до 300 с при значеннях енергії активації процесу 8,025 Дж/моль. Значення динамічної в'язкості в цей проміжок часу склададають $7{,}39 \cdot 10^{-2}$ Па·с. При збільшенні енергії активації до 11,438 Дж/моль·зростає і значення динамічної в'язкості $9{,}94 \cdot 10^{-2}$ Па·с, тобто починається процес гелеутворення цеоліто- та гідрослюдистих сполук.

Із отриманих результатів по можна встановити взаємозв'язок між параметрами кавітаційної обробки та енергетично-вязкісними характеристиками геоцементної дисперсії. Оптимальними параметрами можна вважати наступні: тиск 8 атм., температура 30 °С, час обробки 6 хв., енергія активації процесу Е=8,61 Дж/моль·К, динамічна в'язкість $\mu = 8{,}2610^{-2}$ Па·с.

Із зазначених вище оптимальних прарметрів кавітаційної обробки геоцементної дисперсії, проведені дослідження на предмет її життєздатності по зміні значень технологічної в'язкості у часі (рис. 9.28).

Показано, що життєздатність алюмосилікатних суспензійй після кавітаційної обробки зберігається протягом року при втраті розтічності не більше 7,14%, а при звичайній обробці – перемішуванні міксером, не більше одного місяця.

Кавітаційно оброблені алюмосилікатні суспензії тверднуть до ступеню 3 за 25 хв., а при звичайній обробці процес тверднення відбувається на протязі 24-36 год.

Враховуючи отримані експериментальні дані та інноваційність кавітаційних технологій по інтенсифікації фізико-хімічних процесів в керованому золь-гель синтезі алюмосилікатних суспензій у напрямку створення екологічно безпечних вогнестійких покриттів для захисту дерев'яних конструкцій розроблено технологічну схему виробництва одно- та двохкомпонентних вогнезахисних покриттів.

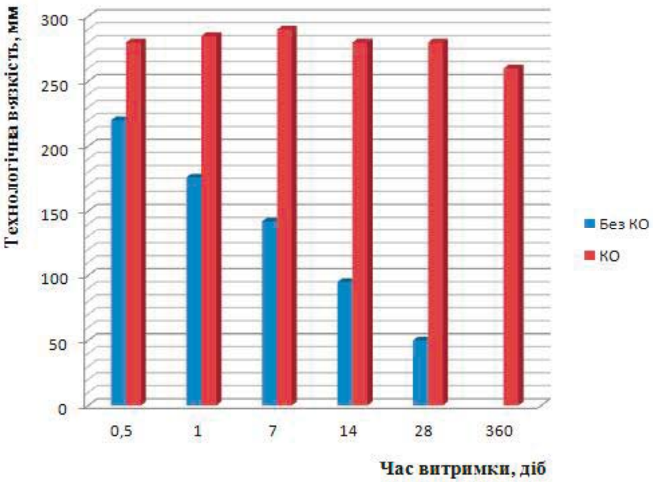


Рис. 9.28 Зміна значень технологічної в'язкості алюмосилікатних суспензій у часі

Основу данної технології (рис. 9.29) складає науково-обрунтований синтез цеоліто- та слюдо подібних новоутворень, здатних до спучення в діапазоні температур від 200 до 900 °С і вище. Вище зазначені новоутворення формуються на нанорівні за умов кавітаційної обробки геоцементних дисперсій. Основною родзинкою даної технології є розроблений спеціалістами НДІВМ гідродинамічний кавітаціонний пристрій.

Визначено, що домінуючим технологічним фактором, який впливає формування мікро- та макроструктури розроблених матеріалів на основі алюмосилікатних суспензій, є час кавітаційної обробки. Таким чином, виявлено умови кавітаційної обробки алюмосилікатних суспензій, завдяки яким, минаючи стадію золю, утворюється наномолекулярний алюмосилікатний гель. Показано, що при кавітаційному режимі (тиск 8,0 атм., температура 28 °С, число кавітації $X=0{,}29<1$) на 5 хв. обробки фіксуються інтенсивні процеси диспергації та масорозчинення складових твердої фази геоцементної дисперсії (енергія активації процесу складає 8,025 Дж/моль·К); при суперкавітаційному режимі (9 атм., температура 35 °С, число кавітації $X=0{,}088<<1$) на 10 хв. обробки відбуваються значні енергетичні всплески, (енергія активації процесу складає 11,438 Дж/моль·К), які направлені на розрив зв'язків складових алюмосилікатної суспензії у напрямку утворення активних наномолекул цеоліто- та гідрослюдистих фаз. У результаті виконаних досліджень побудована математична модель процесу схлопування кавітаційних порожнин, яка лягла в основу виготовлення гідродинамічного кавітатору та розробки низькоенергоємної технології отримання вогнестійких вогнезахисних покриттів для захисту дерев'яних конструкцій. Досліджено зміну показників в'язкості алюмосилікатних суспензій в залежності від часу

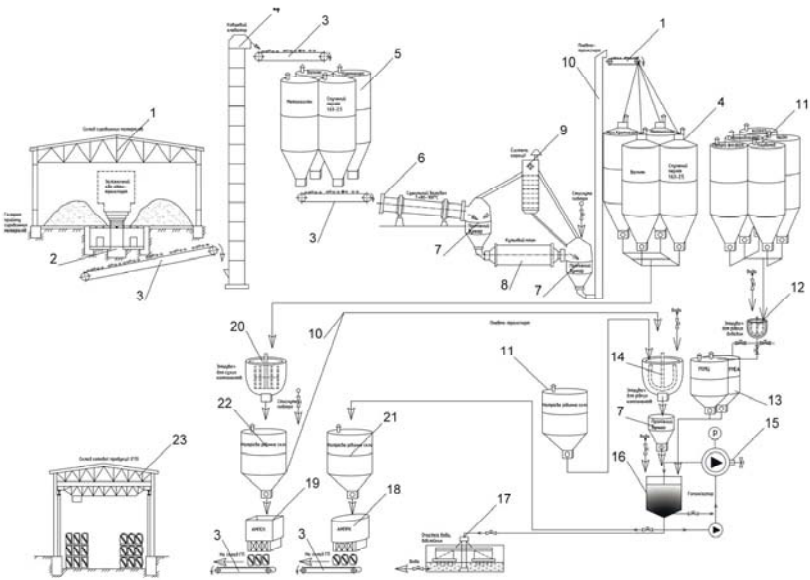


Рис. 9.29 Технологічна схема виробництва вогнезахисних покриттів для деревини: 1 – склад сировинних матеріалів, 2 – прийомні відсіки і конвеєрна галерея, 3 – стрічковий конвеєр, 4 – ковшовий елеватор, 5 – бункери сировинних матеріалів, 6 – сушильний барабан, 7 – проміжний бункер, 8 – кульовий млин, 9 – система аерації, 10 – пневмотранстпорт, 11– бункери з модифікуючими добавками, 12– лопатевий змішувач для рідких добавок, 13 – проміжні бункери розчинів модифікаторів, 14 – змішувач для рідких компонентів, 15 – гідродинамічний кавітатор, 16 – бункер накопичення суміші, 17 – система очистки води, 18 – автоматична машина пакування рідкого компоненту, 19 – автоматична машина пакування сухого компоненту, 20 – змішувач для сухих компонентів, 21 – бункер накопичення рідкого компоненту, 22 – бункер накопичення сухого компоненту, 23 – склад готової продукції.

кавітаційної обробки та визначено, що оптимальний час кавітаційної обробки складає 5...10 хв. на протязі якого активована алюмосилікатна суспензія зберігає свою в'язкість в межах 43...48 сек. Показано, що життєздатність алюмосилікатних суспензій після кавітаційної обробки зберігається протягом року, а при звичайній обробці – перемішуванні міксером, не більше одного місяця. Кавітаційно оброблені алюмосилікатні суспензії тверднуть до ступеню 3 за 25 хв., а при звичайній обробці процес тверднення відбувається на протязі 24...36 год.

Досліджені умови керування структурою вогнезахисних покриттів в момент їхнього приготування, а саме: приготування алюмосилікатної суспензії міксером,

подальше її активування в динамічному кавітаторі, після чого, введення до її складу наповнювачів дисперсністю 0,315...0,63 мм. Визначено оптимальний режим твердіння алюмосилікатних покриттів – температура 20±2 °С, вологість повітря 70±5%; умови нанесення – неагресивне середовище з позитивною середньодобовою температурою не нижче +5 °С та не вище 35 °С з відносною вологістю повітря не вище 80%; оптимальним способом нанесення покриттів на дерев'яні поверхні є спосіб безповітряного розпилення.

Розроблено два типи вогнезахисних покриттів: фарба на основі алюмосилікатної суспензії складу $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}5SiO_2{\cdot}20H_2O$, що модифікована алюмінатними добавками; вогнезахисне покриття зі вмістом спученого перлітового піску не вище 10 мас.%. Визначено оптимальну кількість шарів нанесення покриття на дерев'яні конструкції – не більше двох з витратою 420 г/м^2. В результаті вогневих випробувань встановлено, що деревина сосни захищена покриттям на основі геоцементу, відноситься до важкогорючих матеріалів з помірними димоутворенням і низьким індексом поширення полум'я по поверхні.

Доказано принципову можливість використання модифікованого вогнезахисного покриття як засобу для вторинного захисту деревини обробленої розчинами антипіренів – солями діамоній фосфату. Після вогневих випробувань захищений матеріал класифікується як важкогорючий та важкозаймистий.

9.3 Довговічність захисних покриттів

Із проведених експериментальних робіт слідує, що розроблені склади захисних покриттів по деревині на основі активованого та модифікованого складу ЛАЗ повністю задовольняють критерій сумісності покриття з деревиною. Даний критерій можливо охарактеризувати значною величиною адгезії розроблених складів до дерев'яної основи. По отриманим даним видно, що відрив металевої пластини від покриття, яке нанесене на деревину, відбувається по епоксидному клею. Значення відривного зусилля коливається в межах 0,88…1,75 МПа (рис. 9.30). По методу градкових надрізів величина адгезії складає 1 бал.

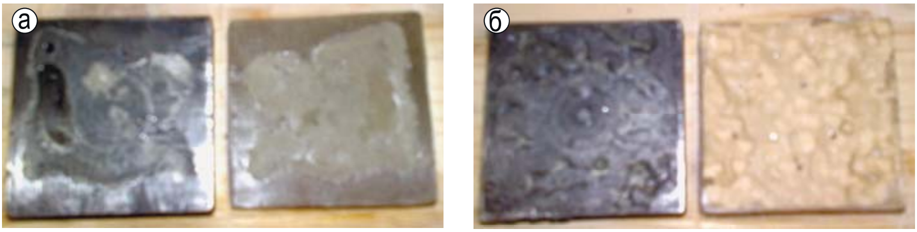


Рис. 9.30 Вигляд зразків захисних покриттів, наповнених алюмосилікатними мікросферами (а) і гранулами (б) після випробувань методом нормального силового відриву

Розроблені склади захисних покриттів характеризується мінімальним значенням швидкості вигорання 0,002…0,0024 кг/сек·м^2, яка в 1,5…2,6 рази менше від критеріальної (0,0032 кг/сек·м^2).

Критерію синергетичності найбільш вагомо відповідає склад захисного покриття, який наповнений алюмосилікатними гранулами. Цей критерій характеризується резервом до спучення при збільшенні температурного навантаження за рахунок сумісного спучення геоцементу з заповнювачем.

Критеріям надійності та довговічності найбільш вагомо відповідає склад захисного покриття, який наповнений алюмосилікатними гранулами (рис. 9.31).

Після проведення 7 циклів штучного старіння та дії температурного навантаження розроблений склад захисного покриття, яке наповнене алюмосилікатними гранулами, спучується ($к_{сп}$ = 9,8), має подальший резерв до спучення (рис. 9.16, б – світлий колір), втата маси складала контрольних зразків 1,5 %, основних – 2,08 %; вогнезахисні властивості занижені на 13,6 %< 20 %, що передбачає збереження спроможності до спучення захисних покриттів протягом 8…12 років [398, 399], макроструктура зразків наведена на рис. 9.32.

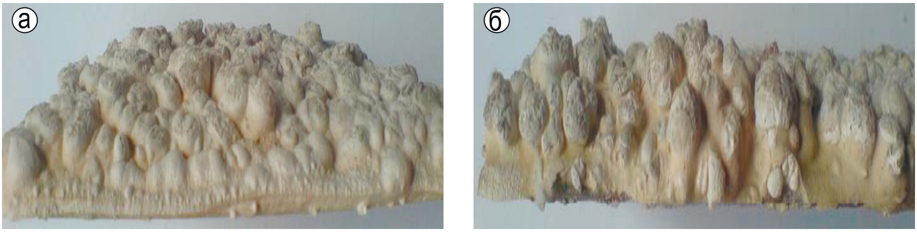


Рис. 9.31 Зовнішній вигляд зразків після впливу температурного навантаження захисного покриття, наповненого алюмосилікатними гранулами, до (а) та після штучного старіння (б)

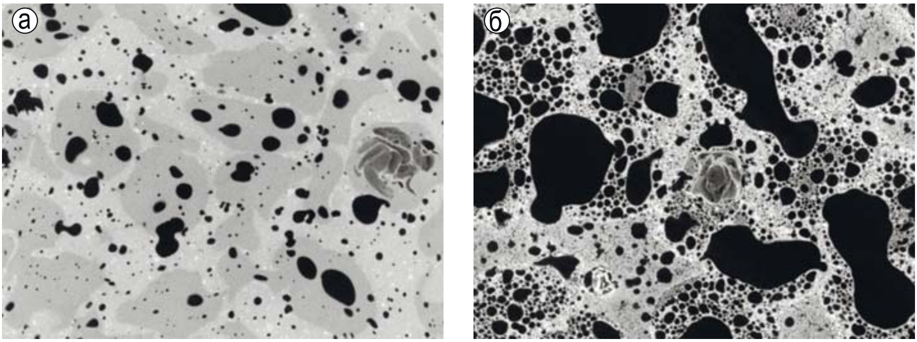


Рис. 9.32 Порова структура зразків захисного покриття, наповненого алюмосилікатними гранулами, до (а) та після температурного наваньтаження (б) при температурі 1000 °С

Проведені дослідження, на основі теоретичнх та експериментальних даних, підтвердили можливість одержання захисних покриттів на основі ЛАЗ складу $Na_2O·Al_2O_3·6SiO_2·20H_2O$, призначених для захисту дерев'яних конструкцій від займистості та горючесті. За допомогою фізико-хімічних методів досліджень встановлено, що при мольному співвідношенні окислів $SiO_2/Al_2O_3=6$ наявність у фазовому складі ЛАЗ виду $Na_2O·Al_2O_3·6SiO_2·20H_2O$ термостабільних фаз – гейландиту, фожагіту та Na-морденіту. За допомогою оптимізації виявлені оптимальні склади захисних покриттів здатних до спучення, які вміщують заповнювач алюмосилікатні мікросфери в кількості 20...28 %, алюмосилікатні гранули – в кількості 25…35 %, характеризуються технологічною розтічністю в межах 168...175 мм, та високою адгезією (1 бал) до деревинної основи. Виявлено, що захисне покриття, наповнене алюмосилікатними гранулами, в 1,1...1,2 рази має більше значення коефіцієнта спучення та характеризується подальшим запасом до спучення в порівнянні з покриттям, наповненим алюмосилікатними мікросферами. Показано, що вогнеобробка зразків деревини вогнезахисними покриттями, які молифіковані сумішшю поліоксіетилену з Agocel S2000 і Walocel MT 400 PFV, сприяє покращенню їх тріщиностійкості та не займистості в зазначений термін витримки (експозиція полум'я 120 с, температура полум'я – 1573 К). Відмічено, що ширина контактної зони та глибина проникнення покриттів, що спучуються, до соснового підкладу в момент вогневого впливу зменшується в 1,02 рази в порівнянні з початковими значеннями. Аналогічна закономірність проявляється для покриттів на березовому підкладі: ширина контактної зони та глибина проникнення в момент вогневого впливу в 1,49...1,52 рази зменшується в порівнянні з початковими значеннями. Визначено, що зразки деревини, які покриті захисним алюмосилікатним покриттям, що спучується, характеризується мінімальним значенням швидкості вигорання 0,002...0,0024 кг/с·м^2, яка в 1,3...1,6 рази менше від критеріальної (0,0032 кг/с·м^2) і в 1,8...3,3 рази менше від аналогу незважаючи на різницю в товщинах покриттів.

9.4 Визначення оптимальної товщини вогнезахисного покриття

Для того, щоб визначити мінімальну товщину вогнезахисного покриття покриття на основі ЛАЗ, було проведено математичне моделювання теплових процесів, що відбуваються в системі «підклад – алюмосилікатний матеріал, здатний до спучення№» [400-405]. Одновимірна модель, яка описує тепловий стан вивчаємої системи (рис. 9.33) описується наступним рівнянням з початковими і граничними умовами:

$$c\rho(x,T)\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda(x,T)\frac{\partial T}{\partial x}\right) \qquad (9.23)$$

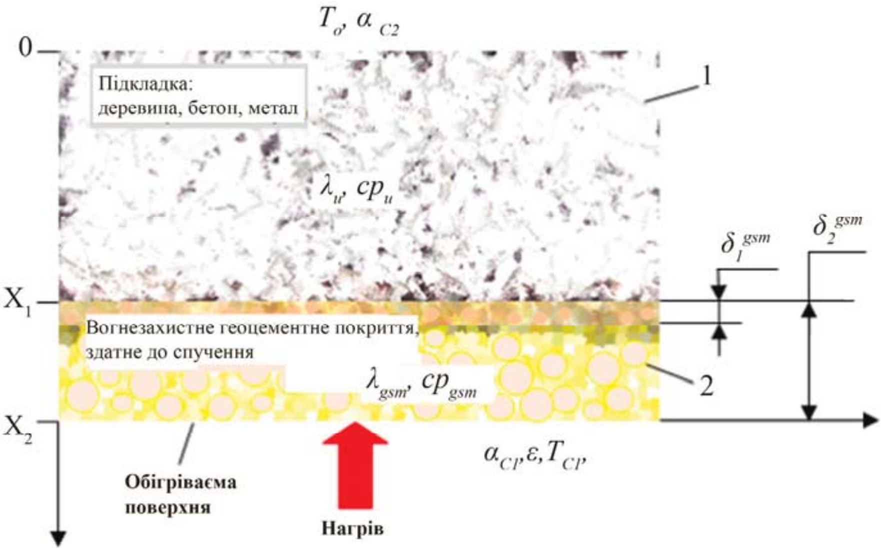


Рис. 9.33 Теплова схема досліджуваної системи: 1 – підкладка (деревина, бетон, метал), 2 – алюмосилікатний шар покриття до та після спучення

$$\lambda_{gsm} \frac{\partial T(x_2,t)}{\partial x} + \alpha^* [T_{c_2}(t) - T(x_2,t)] = 0 \tag{9.24}$$

$$\alpha^* = \alpha_{\tilde{N}_1} + \frac{c_0}{T_{c_1}(t) - T(x_2,t)} \left\{ \left[\frac{T_{\tilde{N}_1}(t)}{100} \right]^4 - \left[\frac{T(x_2,t)}{100} \right]^4 \right\} \tag{9.25}$$

$$\lambda_u \frac{\partial T(x,T)}{\partial x} + \alpha_{C_2} [T(x,T) - T_0] = 0 \tag{9.26}$$

де: *cp* – об’ємна питома теплоємність при постійному тиску, Дж $м^{-3}$ $К^{-1}$;
λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт $^{м-1}$ $К^{-1}$;
T – температура, К;
t – час, с;
X – відстань, м;
α_{C1} – коефіцієнт теплопередачі на нагріту поверхню спученого алюмосилікатного покриття, Вт $м^{-2}$ $К^{-1}$;
α_{C2} – коефіцієнт теплопередачі на нагріту поверхню нижнього шару матеріалу, Вт $м^{-2}$ $К^{-1}$;
α_{N1} – коефіцієнт теплопередачі всередині спученого алюмосилікатного покриття, Вт $м^{-2}$ $К^{-1}$;

α^* – розрахунковий коефіцієнт дифузії спученого алюмосилікатного покриття, Вт м$^{-2}$ К$^{-1}$;

λ_{gsm} – коефіцієнт теплопровідності спученого алюмосилікатного покриття, Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$;

λ_u – коефіцієнт теплопровідності підшару, Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$;

C_0 – випромінювання абсолютно чорного тіла, Вт м$^{-2}$ К$^{-4}$;

ε – коефіцієнт теплового випромінювання нагрітої спученої поверхні алюмосилікатного покриття;

T_{C1} – температура гарячого газу, К;

T_{C2} – температура всередині алюмосилікатного покриття, що спучилось, К;

T_0 – температура повітря поблизу без підігрівній поверхні нижнього шару матеріалу, К.

Наведені вище рівняння були вирішені шляхом застосування методу кінцевих різниць. Макро- та мікроструктура вогнезахисного покриття на основі ЛАЗ на дерев'яному підкладі, наведені в рис. 9.34.

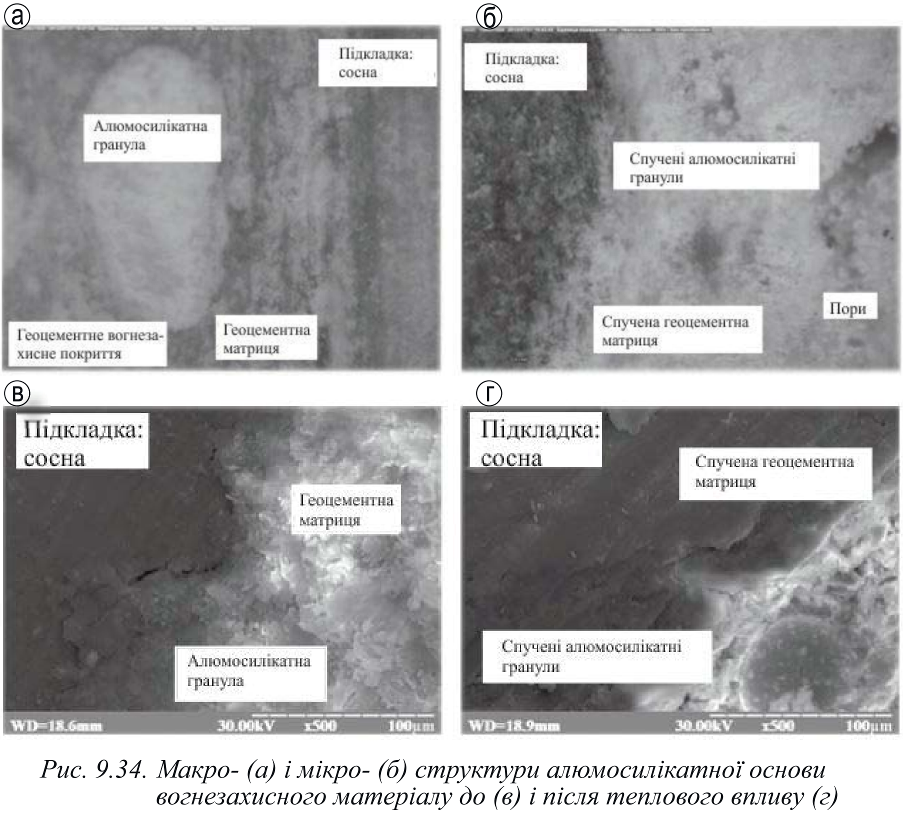


Рис. 9.34. Макро- (а) і мікро- (б) структури алюмосилікатної основи вогнезахисного матеріалу до (в) і після теплового впливу (г)

Враховуючи той факт, що займання деревини (нижній шар матеріалу) починається на 483 К після 2...3 хвилин проміжок часу, коефіцієнт спучення, коефіцієнт теплопровідності та об'ємної питомої теплоємності при постійному тиску, наведені нижче залежно від товщини шару, що наноситься.

Аналіз розрахункових даних (рис. 9.35) показує, що збільшення коефіцієнтів спучення та теплопровідності від 2,5 до 15 і від 0,03 до 0,3 Вт $м^{-1}$ $К^{-1}$, відповідно, призводить до збільшення товщини захисного шару в 6 разів. Крім того, зменшення об'ємної питомої теплоємності при постійному тиску від 3 10^5 до 3 10^6 Дж $м^{-3}$ $К^{-1}$ призводить до зменшення товщини вогнезахисного матеріалу на 10%.

Оптимальна товщина матеріалів, розрахованих по данній методиці у математичному чередовищі Maple 13, становить 0,0065 мм. Цей матеріал, після впливу теплового потоку середньою температурою 1273 К, характеризується коефіцієнт спучення $K_{сп}$=7,8, коефіцієнтом теплопровідності λ=0,175 Вт $м^{-1}$ $К^{-1}$ і об'ємною питомою теплоємністю при постійному тиску cρ=1,75 10^{-6} J $м^{-3}$ $К^{-1}$. Однак експерименти показують [403], що товщина розробленого матеріалу може бути зменшена від 1,4 до 3,2 разів, що забезпечує вогнестійкість деревини до першої категорії згідно вимог ДСТУ Б В.2.7-19-95, і буде захищати її від займання протягом 30 хв і більше.

Досліджені умови керування структурою вогнезахисних покриттів в момент їхнього приготування, а саме: приготування алюмосилікатної суспензії міксером, подальше її активування в динамічному кавітаторі, після чого, введення до її складу наповнювачів дисперсністю 0,315...0,63 мм. Визначено оптимальний режим твердіння алюмосилікатних покриттів – температура 20±2 °С, вологість повітря 70±5 %; умови нанесення – неагресивне середовище з позитивною середньодобовою температурою не нижче +5 °С та не вище 35 °С з відносною

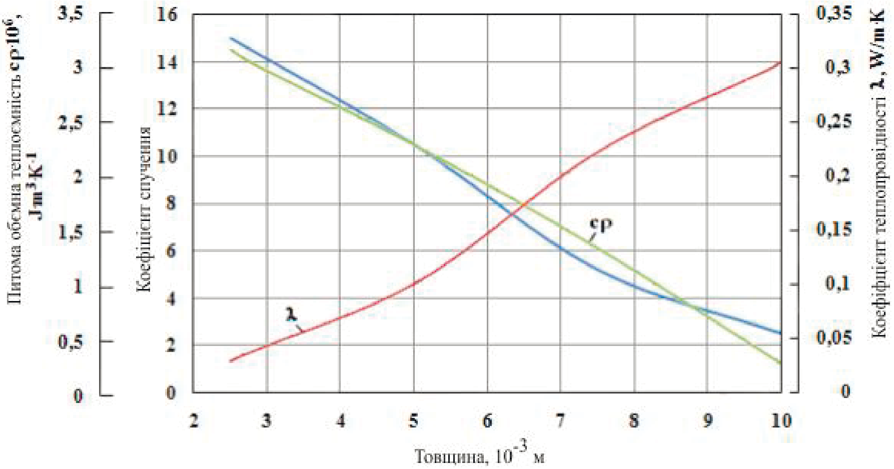


Рис. 9.35 Залежність коефіцієнтів спучення та теплопровідності від мінімальної товщини воггезахисного покриття

вологістю повітря не вище 80%; оптимальним способом нанесення покриттів на дерев'яні поверхні є спосіб безповітряного розпилення.

Причиною виходу із ладу дерев'яних конструкцій є зменшення їх робочого перерізу у результаті обвуглювання при горінні або біологічного руйнування.

По мірі зменшення робочого перерізу дерев'яної конструкції, напруга від нормативного навантаження збільшується, і при досягненні ними межі міцності деревини, проходить обрушення конструкції.

Відповідно до п. 1.2 СНиП II-25-80 "Деревянные конструкции" [153, 406] слідує, що при проектуванні дерев'яних конструкцій необхідно передбачати захист їх від зволоження, біопошкодження, від корозії та від займання при пожежі.

Так у загальному випадку для розрахунку межі стійкості дерев'яних конструкцій необхідно вирішення двох завдань: теплотехнічної і міцністної. Аналогічна задача стоїть і при розрахунку стійкості при біоруйнуванні, а саме прогнозування щодо біологічного руйнування та встановлення міцносних характеристик дерев'яних конструкцій.

Вирішення теплотехнічної задачі стійкості дерев'яних конструкцій полягає:

а) у визначенні часу т, від початку теплового впливу пожежі до займання деревини у конструкції;
б) у визначенні зміни робочого перерізу дерев'яної конструкції після займання деревини при пожежі, за рахунок процесу її обвуглювання.

Вирішення міцністного завдання стійкості, стосовно до дерев'яним конструкціям полягає:

а) у визначенні зміни відповідних напружень в розрахункових перерізах конструкцій від нормативних навантажень в залежності від зміни робочих перетинів дерев'яної конструкції за рахунок обвуглювання деревини після її займання при пожежі;
б) у перевірці умов міцності дерев'яної конструкції на вплив відповідних нормативних навантажень, з урахуванням зміни напружень від цих нормативних навантажень в залежності від часу горіння деревини до втрати конструкцією несучої здатності.

Змінення напружень розтягнення σр (τ) центрально розтягнутих елементів, залежно від часу їх горіння при пожежі τ слід визначати з виразу:

$$\sigma_p(\tau) = \frac{N_н}{F_{нт}(\tau)} \qquad (9.27)$$

де: $N_н$ – поздовжня сила від нормативних навантажень, Н;

$F_{нт}(\tau)$ – площа поперечного перерізу елемента, нетто, в залежності від часу горіння при пожежі τ, м^2.

Час τ_p – від початку займання елемента конструкції при пожежі до втрати ним несучої здатності визначається з умови:

якщо $$\sigma_p(\tau) \geq R_p \qquad (9.28)$$

Зміна напружень стиску $\sigma_c(\tau)$ центрально стиснутих елементів, залежно від часу їх горіння при пожежі τ, слід визначати:

а) по міцності з умови:

$$\sigma_c(\tau) = \frac{N_н}{F_{нт}(\tau)} \quad 9.29)$$

б) по стійкості з умови:

$$\sigma_c(\tau) = \frac{N_н}{\varphi(\tau) \cdot F_c(\tau)} \quad (9.30)$$

де: φ (τ) – коефіцієнт поздовжнього згину, визначуваний з урахуванням зміни робочого перерізу елемента в моменти часу τ його горіння і відповідно до положень СНиП ІІ-25-80 [153];

Fc(τ) – розрахункова площа поперечного перерізу елемента, з урахуванням його обвуглювання, яка приймається відповідно до п. 4.2 СНиП ІІ-25-80 [153].

Час τ від початку займання елемента при пожежі до втрати ним несучої здатності, визначається з умови:

якщо (9.31)

$$\sigma_p(\tau) \geq R_c$$

Змінення згинальних напруг σв(τ) і сколюючих напруг σск(τ) згинальних елементів, в залежності від часу τ їх горіння при пожежі, визначаються з виразів:

$$\sigma_в(\tau) = \frac{M_н}{W_p(\tau)} \quad (9.32)$$

$$\sigma_{ск} = \frac{Q_н \cdot S_{бр}(\tau)}{J_{бр}(\tau) \cdot b(\tau)} \quad (9.33)$$

де: $M_н$ – згинальний момент в розрахунковому перерізі від нормативних навантажень, кН·м;

W_p (τ) – момент опору робочого перерізу елементів, залежно від часу горіння при пожежі, м^3;

$Q_н$ – поперечна сила в розрахунковому перерізі від норматив них навантажень, кН;

S (τ) – статичний момент, брутто, в залежності від часу τ горіння розрахункового перерізу при пожежі, м^3;

$J_{бр}(\tau)$ – момент інерції розрахункового перерізу, брутто, в залежності від часу τ горіння розрахункового перерізу при пожежі, м^4;
$b(\tau)$ – ширина елемента, залежно від часу τ його горіння при пожежі, м.

Час τ від початку займання елемента при пожежі до втрати ним несучої здатності, визначається з умов:

а) міцності на вигин

якщо
$$\sigma_в(\tau) \geq R_в \tag{9.34}$$

б) міцності на сколювання

якщо
$$\sigma_{ск}(\tau) \geq R_{ск} \tag{9.35}$$

За експериментальними даними, середня швидкість обвуглювання деревини в конструкціях така: масивні елементи перетином не менше 150×150 мм – 0,6 мм/хв., дощата обшивка, перегородки з дошок товщиною 15...20 мм – 0,8...1,0 мм/хв. [281]. Ці дані відносяться до деревини необробленої бізахисними речовинами.

Що стосується захищеної деревини то значення швидкості обвуглювання невідомі і залежать від природи модифікаторів і їх властивостей.

Прогнозування середньої швидкості обвуглювання для деревини запропоновано проводити за залежністю [221]:

$$V_o = \frac{m}{\rho_w} \tag{9.36}$$

де m – масова швидкість вигоряння деревини (швидкість втрати маси), кг/(м^2·с);
ρw – щільність деревини у сухому стані (вологість 10...12 %), кг/м^3.

Дослідженнями проведеними в розділі 3 встановлено, що для захищеної деревини швидкість вигорання становить 2,8 г/(м^2·с), а для необробленої становить – 8 г/(м^2·с) відповідно.

Визначена за (9.36) з урахуванням зміни густини поверхневого шару при модифікуванні (ρw ср. для необробленої становить 460...480 кг/м^3, а для модифікованої – 560...580 кг/м^3) швидкість обвуглювання деревини становить для захищеної 0,000336 м/хв. і відповідно для необробленої – 0,00096 м/хв.

Розглянемо дерев’яну стійку з цільної деревини. Матеріал стійки – сосна першого сорту. Перетин b×h=0,22×0,20 м. Вологість деревини – 10...12 %, Навантаження на стійку Nн = 740 кН.

Варіанти захисту:

а) без захисту;
б) захист просоченням антипіреном та антисептиком;
в) вогнезахист алюмосилікатним покриттям.

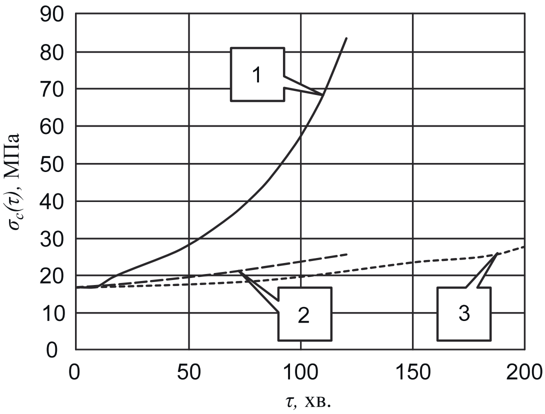


Рис. 9.36 Залежність напруження стиску ($\sigma_c(\tau)$) від часу горіння τ дерев'яної стійки: 1 – необроблена деревина, 2 – оброблена антипіреном; 3 – вогнезахисним алюмосилікатним покриттям

Задаємо послідовні моменти часу горіння дерев'яної стійки при пожежі, визначаємо робочий переріз стійки ($F_c(\tau)$) і напруження стиску ($\sigma_c(\tau)$) (рис. 9.36).

Визначаємо час τ від початку займання дерев'яної стійки при пожежі до втрати нею несучої здатності за (9.30), згідно якої $\sigma_p(\tau) \geq R_c$= 25 МПа. Ця умова виконується для необробленої деревини на 40 хв, для обробленої – на 120 хв.

Розглянемо дерев'яну двосхилу дощату балку покриття. Проліт балки 10 м; ширина балки 17 м; висота в середині пролети h_c = 1,3 м; висота на опорі – $h_{оп}$ = 0,8 м; матеріал – сухі соснові дошки другого сорту. Опора шарнірна. Нормативна навантаження; сумарне навантаження від власної ваги балки, власної ваги покриття, снігового навантаження qн = 11,5 кН/м.

Визначаємо розрахункові опори деревини балки, працюючої на вигин.

Згідно з [280] для сосни другого сорту маємо:

- розрахунковий опір на вигин Rв = 26 МПа;
- розрахунковий опір на сколювання вздовж волокон деревини $R_{ск}$ = 3,2 МПа.

Визначаємо значення згинаючого моменту М у перерізі балки, найбільш небезпечного з нормальним напруженням.

Визначаємо положення найбільш небезпечного по нормальним напруженням розрахункового перерізу:

$$x = \frac{l \cdot h_{оп}}{2 \cdot h_c} = 3{,}07 \qquad (9.37)$$

Визначаємо висоту балки у розрахунковому перерізі:

$$h_p = h_{оп} + \frac{2(h_c - h_{оп}) \cdot x}{l} = 0{,}95 \qquad (9.38)$$

Визначаємо згинальний момент в розрахунковому небезпечному перерізі:

$$M_x = \frac{q_н \cdot x(l - x)}{2} = 122 \text{ кН·м} \quad (9.39)$$

Визначаємо значення максимальної перерізуючої сили на опорі балки:

$$Q = \frac{q \cdot l}{2} = 57{,}5 \text{ кН} \quad (9.40)$$

Для елементів прямокутного перерізу значення $\sigma_{ск}(\tau)$ можна визначити з виразу [153]:

$$\sigma_{ск}(\tau) = \frac{1{,}5 \cdot Q_н}{F_b(\tau)} \quad (9.41)$$

Визначаємо значення згинаючого моменту (М) у перерізі балки, найбільш небезпечного з нормальним напруженням. Визначаємо для обраних моментів часу розміри робочого перерізу балки $h(\tau)$ і $b(\tau)$ з урахуванням швидкості обвуглювання деревини; момент опору W(τ) розрахункового перерізу балки; відповідні напруги вигину σв(τ) в розрахунковому перерізі (рис. 9.37).

Визначаємо напруги сколювання σск(τ) в опорному перерізі балки в обрані моменти часу з урахуванням зменшення робочого перерізу балки за рахунок біоруйнування (рис. 9.38).

Розгляд отриманих розрахунків, свідчить про те, що при обвуглюванні вичерпання міцності балки на вигин відбувається раніше, ніж вичерпання міцності балки на сколювання.

Тому визначення межі стійкості від обвуглювання балки необхідно проводимо по втраті міцності на вигин. Визначений час від початку руйнування деревини балки до втрати балкою своєї несучої здатності від зусиль вигину на опорі балки від згинального моменту (М) становить близько 130 хв.

Таким чином, оброблення деревини розчинами антипіренів та вогнезахисним алюмосилікатним покриттям знижує швидкість обвуглювання робочого перерізу і збільшує вогнестійкість дерев'яних конструкцій майже у тричі [407].

За допомогою фізико-хімічних методів досліджень виявлено механізм впливу модифікуючих добавок на процеси структуроутворення та властивості штучного каменю на основі ЛАЗ складу $Na_2O·Al_2O_3·6SiO_2·20H_2O$ в умовах дії перемінних температурних полів. Модифікування алюмосилікатної суспензії органічними (акрилатний латекс – 0,5 %, карбамід – 8 % та карбоксилметилцелюлоза – 2 %) та неорганічними (тринатрійфосфат – 3,5 %) добавками в інтервалі часу від 0 до 60 хв. призводить до стабільних показників технологічної (0,350 м) і кінематичної (52,34 сСт) в'язкості та пластичної міцності (82 Па). На ранніх стадіях структуроутвореня виявлено, що добавки карбаміду та карбоксил метил целюлози в інтервалі 70...130 хв і, відповідно, 60...250 хв уповільнюють процес структуроутворення в напрямку розвитку просторові коагуляційної структури (падіння значень

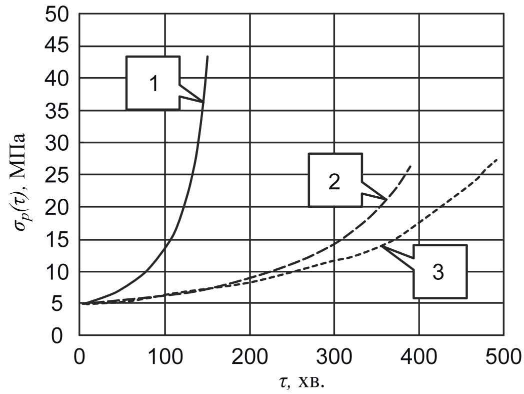


Рис. 9.37 Залежність напруження вигину ($\sigma_в(\tau)$) від часу обвуглювання τ дерев'яної балки: 1 – необроблена деревина, 2 – оброблена антипіреном; 3 – вогнезахисним алюмосилікатним покриттям

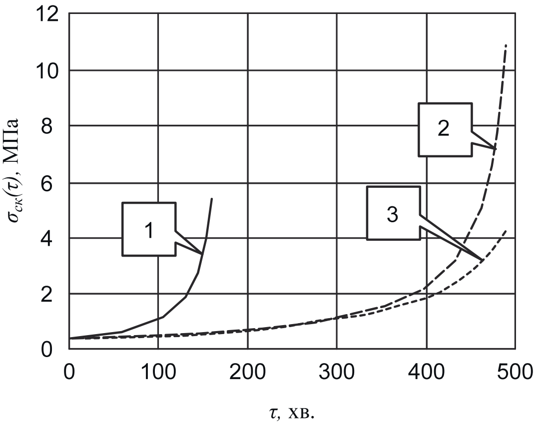


Рис. 9.38 Залежності напружень сколювання ($\sigma_в(\tau)$) від часу τ горіння дерев'яної стійки: 1 – необроблена деревина, 2 – оброблена антипіреном; 3 – вогнезахисним алюмосилікатним покриттям

амплітудно–частотних характеристик); а добавка тринатрійфосфату, починаючи з 180 хвилини, інтенсифікує процес структуроутворення в напрямку утворення конденсаційно-кристалічної структури, що підтверджується зростанням значень амплітудно-частотних характеристик в'яжучої системи. Визначено, що адгезійні характеристики залежать від фізико-механічних властивостей та породи деревини. Адгезійна міцність на відрив (1,58...2,63 МПа) збільшується в ряду: бук < дуб < клен < ялина < сосна < вільха, а адгезійна міцність при зрізі (1,8...7,83 МПа) зменшується в ряду: вільха > клен > дуб > сосна > ялина > бук. Показано, що об'ємна гідрофобізація ЛАЗ силіконами зменшує його вилугованість та градієнтне

розподілення pH лужного середовища: від максимальних значень в центрі (pH=8,86) до мінімальних значень на поверхні (pH=8,13), що призводить низьких значень гідравлічної поникності та до зменшення корозійного впливу лугу на лігнін та волокна целюлози дерев'яного підкладу. Фазовий перехід від гідратних сполук ЛАЗ у безводні в діапазоні температур 423–1323 К відбувається за рахунок дегідратації цеолітних фаз та фазових переходів у безводні лужні алюмосилікати в наступному порядку: дегідратація гейландиту та усингіту (423 К) > кристалізація гідрослюд та поліморфний перехід накриту в дикіт (573 К) > поліморфний перехід дикіту в накрит, дегідратація натрієвого цеоліту та каолініту (723 К) > дегідратація каоліну та утворення β-кварцу (873 К) > повна дегідратація каолініту та накриту з подальшим його переходом в β-нефелін, поліморфне перетворення β-SiO_2 у α-SiO_2 (1023 К) > повна дегідратація цеолітних фаз, початок кристалізації кіаніту та альбіту, поліморфне перетворення α-SiO_2 у α-тридиміт (1173 К) > утворення склофази, повна дегідратація гідрослюд (парагоніту та пірофіліту), кристалізація жадеїту (1323 К). На основі вищезазначених фазових переходів змодельовано формування порової структури геоцементного покриття в інтервалі температур 423...1323 К. За допомогою математичної обробки результатів експерименту оптимізовано склад теплоізоляційного покриття на основі модифікованого ЛАЗ складу $Na_2O·Al_2O_3·6SiO_2·20H_2O$: ЛАЗ – 67 %, перліт – 25 %, вапняк – 8 % з наступними характеристиками: технологічна в'язкість – 0,166…0,188 м, адгезія – 2,3…2,4 МПа. На основі одновимірної моделі проведено математичне моделювання теплових процесів, що відбуваються в системі «підклад – алюмосилікатний матеріал» та визначено мінімальну товщину покриття – 0,0045 м, що дозволяє забезпечити мінімальну швидкість втрати маси деревини 2,36...2,98 кг/с·$м^2$, значення якої в 2,8…3,53 рази менше від значень незахищеної деревини. Результати вогневих випробувань (по температурі димових газів, пошкодженності покриття по масі) свідчать, що розроблене вогнезахисне покриття має І групу вогнезахисної ефективності, знижує швидкість обвуглювання робочого перерізу на рівні захисту антипвренами і збільшує вогнестійкість дерев'яних конструкцій у тричі.

Визначення ефективності вогнезахисної обробки деревини (ГОСТ 16363-98 «Средства огнезащитные для древесины. Метод определения огнезащитных свойств»), проводять по оцінюванню характеристик горіння матеріалів під дією полум'я в лабораторних умовах, які контролюються, на зразках розмірами 150×60×30 мм. Суть методу визначення вогнезахисної ефективності вогнезахисного засобу полягає у впливі полум'я пальника з заданими параметрами (початкова температура газоподібних продуктів горіння на виході з керамічної труби становить 200 + 5 ºС) на зразок вогнезахищеної деревини протягом 2 хв., який розташовано в керамічній трубі установки ОТМ, в умовах, що сприяють акумуляції тепла, визначалась втрата маси зразка деревини після вогневих випробувань (табл. 9.4). Як видно з табл. 9.4, зразок деревини при одноразовому оброблені алюмосилікатним покриттям забезпечує лише ІІ групу вогнезахисту, а при двоþразовому обробленні – І групу вогнезахисту. Суттєвим недоліком такого методу є неможливість визначення якості оброблення на об'єктах будівництва.

Таблиця 9.4

Результати ефективності вогнезахисної обробки деревини алюмосилікатним покриттям

Зразок деревини вогнезахищений покриттям на основі ЛАЗ	Витрата покриття, г/м^2	Товщина покриття, мм	Середня втрата маси зразка після вогневих випробувань, %	Група ефективності вогнезахисту деревини (ГОСТ 16363)
- одноразове нанесення	0,200	0,13	10,6	II
- дворазове нанесення	0,350	0,22	6,1	I

Відомо, що час від початку теплового впливу до моменту займання горючого матеріалу рівний тривалості прогріву його поверхні від початкової температури до температури займання. Так глибина прогріву конструкції на момент, коли температура поверхні деревини стає рівною температурі займання визначається виразом:

$$\delta = \left(\frac{2\lambda}{C \cdot \rho} \cdot \frac{T_B - T_0}{T_0} \cdot \tau \right)^{0,5} \tag{9.42}$$

де λ – теплопровідність деревини, Вт/(м·К);
C – теплоємність деревини, КДж/кг;
ρ – густина деревина, кг/м^3;
T_0, $T_в$ – початкова температура та температура займання деревини, К;
τ – час дії теплового потоку, с.

Так за даними роботи [408] при дії теплового потоку на дерев’яну конструкцію у 50 кВт/м^2 теплофізичні характеристики поверхневого шару відповідають значенням близько λ=0,87 Вт/(м·К), С=1,4 КДж/кг і з подальшим підвищенням температури теплопровідність підвищується, а теплоємність зменшується. На рис. 9.39 приведено залежність зміни у часі температури прогріву товщини деревини при дії теплового потоку 50...55 кВт/м^2, що наближено відповідає температурі полум’я пальника.

Із урахуванням досліджень наведених на рис. 9.37 для випробувань запропоновано зразок деревини розміром 25×25 ±1 мм і товщиною 1±0,1мм та час дії полум’я пальника 60±1 с.

Випробування необроблених зразків деревини здійснювали на спеціально спроектованому пристрої. При дії полум’я на необроблені зразки, за короткий проміжок часу відбувалось різке збільшення температури на не обігрівній поверхні та наскрізне обвуглювання (табл. 9.5).

Потім були проведені випробування зразків, які були оброблені вогнезахисним покриттям. Після дії пальника на зразки вогнезахищеної деревини було встановлено відсутність наскрізного обвуглювання та низький темп підвищення температури.

У результаті проведення дослідження [332] встановлено необхідність розробки надійних оперативних методів встановлення якості оброблення деревини

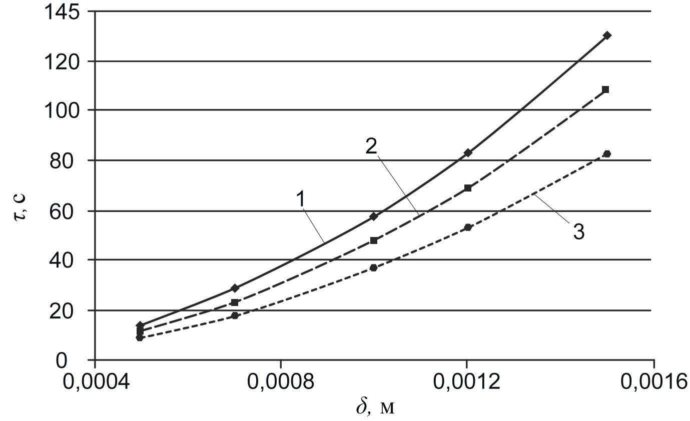


Рис. 9.39 Залежність температури прогріву товщини деревини у часі для теплового потоку: 1 – 50 кВт/м² (λ=0,87 Вт/(м·К), С=1,4 КДж/кг), 2 – 52 кВт/м² (λ=0,95 Вт/(м·К), С=1,3 КДж/кг), 3 – 55 кВт/м² (λ=1,17 Вт/(м·К), С=1,2 КДж/кг)

Таблиця 9.5

Результати досліджень вогнезахисної обробки деревини алюмосилікатним покриттям за експрес-методом

№ досліду	**Час випробування τ, с**	**Температура не обігрівної поверхні, °С**	**Відповідність групі ефективності вогнезахисту деревини**
Зразки деревини необроблені			
1	**60**	**186**	**-**
2	60	216	-
3	60	194	-
Зразки деревини вогнезахищені покриттям на основі ЛАЗ			
- одноразове нанесення			
1	60	155	II
2	60	134	II
3	60	139	II
- дворазове нанесення			
1	60	87	I
2	60	110	I
3	60	93	I

на об'єктах будівництва. З урахуванням теплофізичних характеристик та можливого проникнення температури через товщу деревини обґрунтовано спосіб визначення вогнезахисних властивостей покриття та якості оброблення деревини експрес-методом, а з урахуванням постійних умов тепломасообміну в ході випробувань розроблено пристрій і проведено апробацію на конкретних зразках вогнезахищеної деревини.

Аналіз сучасних вогнезахищених дерев'яних конструкцій, захищених просочувальними розчинами антипіренів, показує, що після двох–трьох років експлуатації в перемінних температурно-вологісних полях з поверхні деревини антипірени вимиваються. Нанесення просочувальних розчинів на основі антипіренів на дерев'яні конструкції не зовсім доречна, оскільки неможливо реалізувати процес просочення на готових дерев'яних конструкціях.

Проведені дослідження (ГОСТ 12.1.044 [140]) з визначення групи горючості деревини. Результати досліджень з визначення втрати маси зразків (Δm, %) та приросту максимальної температури газоподібних продуктів горіння (Δt, °C) необробленої деревини та вогнезахищеної покриттям на основі ЛАЗ наведено на рис. 9.40.

Дослідження виявили зменшення майже в 8 разів втрату маси зразків вогнезахищеної деревини в порівнянні з необробленими. При початковій температурі газоподібних продуктів горіння Т = 200 ºС, при дії полум'я пальника на модифікований зразок, температура газоподібних продуктів горіння становила близько 208 ºС, що значно нижче ніж у необробленій.

В результаті проведення дослідження термодеструкції зразків деревини та покриття, встановлено зниження втрати маси зразків покриття більш ніж у 6 разів, на основі термограм розраховано енергію активації, яка для геоцементного покриття підвищується у 3 рази. Дослідженнями з визначення групи горючості вогнезахищеної деревини встановлено перехід обробленої деревини до

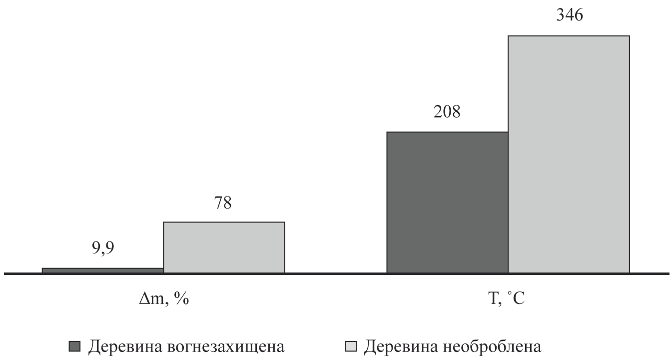


Рис. 9.40 Результати втрати маси зразків деревини Δm, % та максимального приросту температури газоподібних продуктів горіння Δt, °C

важкогорючих матеріалів, а саме значне зниження втрати маси та підвищення температури димових газів.

Для вирішення питання вторинного вогнезахисту можливо використовувати цілу низку вогнезахисних засобів як на органічній, так і на неорганічних основах. У якості одного із таких покриттів може виступити вогнезахисне покриття для деревини на основі ЛАЗ [409].

В результаті досліджень в якості вторинного захисту деревини було використано покриття на основі геоцементу, яке складається з рідинного скла, їдкого натрію, модифікуючого наповнювача і алюмінатної добавки. Випробовувались чотири зразки деревини, яка попередньо була оброблена просочувальними розчинами антипіренів: №2 – №4 розчином діамоній фосфату; №5 – суміш діафоній фосфату з сульфатом амонію; №1 – розробленим геоцементним покриттям без просочування розчинами антипіренів. Витрата покриття для всіх зразків становила 420 г/м^2. На зразки №№ 3і 4 було нанесене геоцементне покриття, модифіковане гідрофобізуючою добавкою – силолом сірим (ТУ У В.2.7-24.1-31911658.001-2002) в кількості 5 і 10% від маси геоцементу (рис. 9.41).

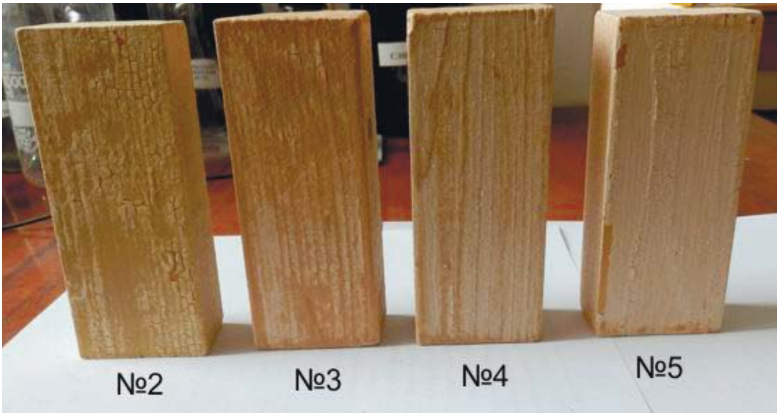


Рис. 9.41 Зовнішній вигляд зразків перед випробуванням

Як видно з рис. 9.39, внаслідок того, що розчини антипіренів мають кислу реакцію, а вогнезахисне покриття на основі ЛАЗ – лужну реакцію, то на поверхні зразків №2 і №5 помітно відшарування вогнезахисного шару; на зразках, які захищені модифікованим алюмосилікатним покриттям, даної вади не зафіксовано.

Дослідження з визначення групи горючості зразків деревини, обробленої розчинами антипіренів і запропонованим алюмосилікатним покриттям, проводили на установці ОТМ за ГОСТ 12.1.044 після їх затвердження.

Результати досліджень з визначення втрати маси зразків (Δm, %) та приросту максимальної температури газоподібних продуктів горіння (Δt, °C) вогнезахищеної алюмосилікатним покриттям деревини наведено на рис. 9.42, рис. 9.43.

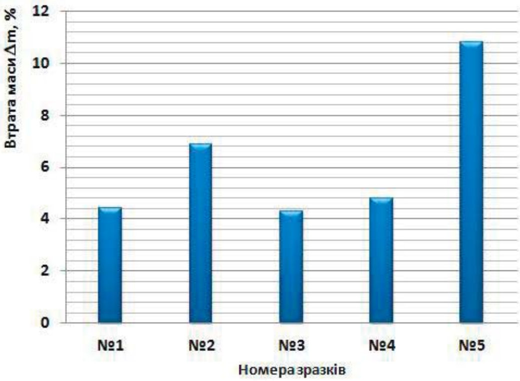


Рис. 9.42 Результати втрати маси зразків №1–№5 Δm, % з витратою покриття 350 г/м²

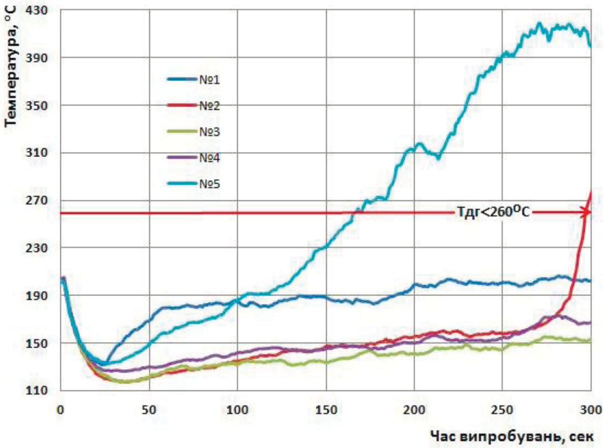


Рис. 9.43 Динаміка наростання температури димових газів при випробуваннях вогнезахисних зразків деревини з витратою покриття 350 г/м²

Дослідження показали, що при початковій температурі газоподібних продуктів горіння Т=200ºС, при дії полум'я пальника на вогнезахищені зразки №№1, 3 і 4, втрата маси становила величину 4,3...4,8% при температурі газоподібних продуктів горіння протягом 300 с витримки від 154,2 до 202,2 °С (рис. 9.42). Дані зразки можна віднести до категорії важкогорючих і важкозаймистих тому, що отримані показники задовольняють вимогам ГОСТ 12.1.044: важкогорючі – $\Delta t < 60$ °С та $\Delta m < 60$ % і важкозаймисті – $\tau > 240$ с. Для зразків №2 і №5, втрата маси становила величини 6,9 і 10,8% при температурах 278,3 і 399,9 °С (рис. 9.43).

Незважаючи на незначну втрату маси, зразки №2 і №5 не задовольнили вимоги ГОСТ 12.1.044 по показникам температури димових газів (категорія горючі – $\Delta t \geq 60$ °C) і по прийнятим засобам вогнезахисту, їх можна віднести до групи середньої займистості – 30 с $\leq \tau \leq$ 240 с.

У результаті досліджень встановлено принципову можливість використання модифікованого алюмосилікатного покриття як засобу для вторинного захисту деревини обробленої розчинами антипіренів (рис. 9.44). Визначено хімічну сумісність дії модифікованого алюмосилікатного покриття з солями діамоній фосфату по показникам групи горючості деревини, а саме: при дії полум’я пальника на вогнезахищені зразки на протязі 300 с втрата маси становить 4,3...4,8% при температурі газоподібних продуктів горіння від 154,2 до 202,2 °C. Отримані дані по визначенню групи горючості деревини дозволяють характеризувати захищений матеріал як важкогорючий та важко займистий тому, що виконується вимога ГОСТ 12.1.044, а саме: важкогорючі – $\Delta t < 60$ °C та $\Delta m < 60$ % і важкозаймисті – $\tau > 240$ с.

На основі ориманих експериментальних даних запропоновано математичну модель теплових процесів, які відбуваються в структурі покриття під час дії перемінного температурного фактору та методику розрахунку мінімальної товщини покриття. В даних дослідженнях приведені результати по визначенню питомої теплоємкості та коефіцієнту теплопровідності в діапазоні температур 200...900 °C за допомогою методу калориметричної бомби та методу циліндричної трубки. Визначали зміну теплофізичних характеристик для вогнезахисного покриття та теплоізоляційного покриття складу: геоцементна дисперсія – 90,5%; спучений перлітовий пісок – 9,5%.

Як видно з даних рис. 9.45 при підвищенні температури від 200 до 900 °C значення питомих теплоємкостей зростають за рахунок утворення поризованої структури алюмосилікатної матриці та теплофізичних властивостей спученого

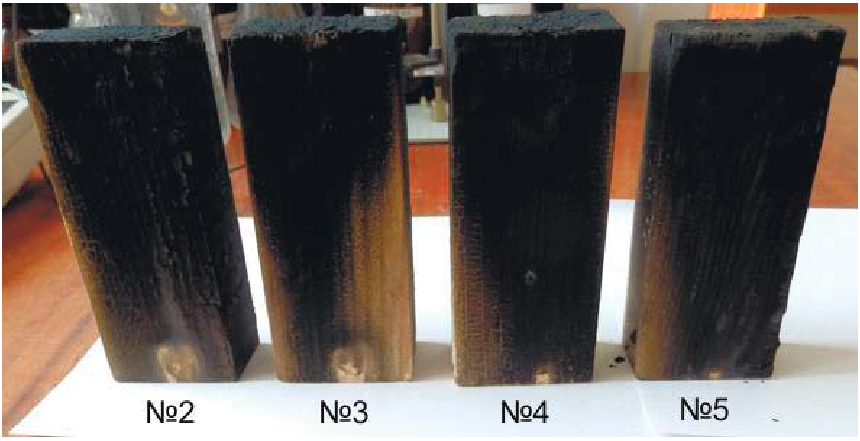


Рис. 9.44 Зовнішній вигляд зразків після випробувань

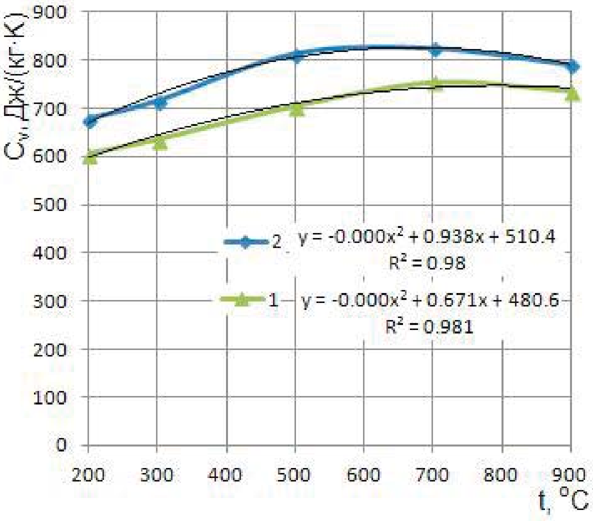


Рис. 9.45 Зміна значень питомої теплоємкості від температури: 1 – покриття по заявці и 2014 07260; 2 – вогнезахисне покриття.

перлітового піску. Значення Cv твогнезахисного покриття в даному діапазоні температур вищі в 1,1...1,2 рази в порівнянні з вогнезахисним покриттям.

Характер зміни коефіцієнту теплопровідності вогнезахисного покриття в діапазоні температур 200...900 °С аналогічний до характеру зміни керамічних поризованих матеріалів від 0,5174 до 0,3802 Вт/м·К (рис. 9.46) і має тенденцію до зниження при по-дальшому підвищенні температури.

Коефіцієнт теплопровідності вогнезахисного покриття в зазначеному інтервалі температу різко зменшується до значень 0,0982 Вт/м·К, що свідчить про формування пористої структури середньою густиною 369,2 кг/м^3. По показникам питомої теплоємкості та коефіцієнту теплопровідності розроблені скади вогнезахисних покритів, нанесених на деревяний підклад товщина ми від 250 мкм до 350 мкм забезпечують важкогорючі властивості (перша група вогнезахисної ефективності) та необхідний захист деревини від термічної дії на об'єктах застосування, а саме: масового перебування людей (кінотеатри, будинки відпочинку), зберігання матеріальних цінностей, бібліотеки, архіви, тощо.

У період із 06.11.2013 р. по 18.11.2013 р. в умовах ТОВ "Будавтосервіс" були проведені роботи по протипожежній обробці внутрішніх поверхонь основних несучих дерев'яних конструкцій (мауерлату, діагональних скісних кроков, наріжників і розпірок) шатрового даху альтанки алюмосилікатним вогнезахисним покриттям (рис. 9.47, а, б).

Двокомпонентне вогнезахисне покриття, здатне до спучення, отримували на основі модифікованого геоцементу складу $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2{\cdot}20H_2O$ та

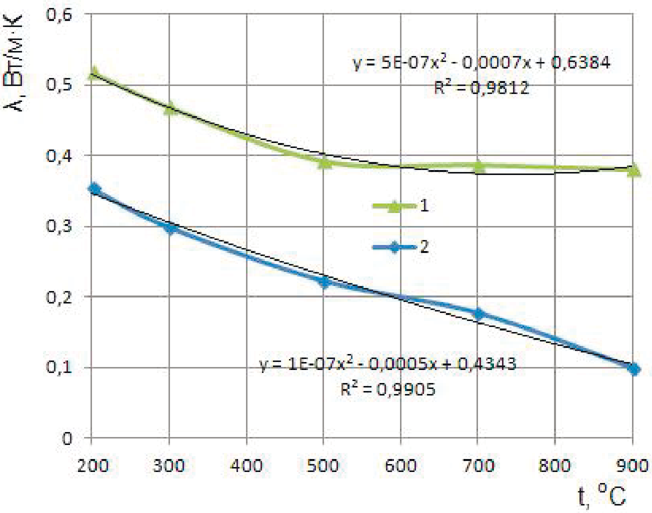


Рис. 9.46 Зміна значень коефіцієнту теплопровідності від температури: 1 – покриття по заявці и 2014 07260; 2 – вогнезахисне покриття

газоутворюючого наповнювача (вапняку, розмеленого до питомої поверхні 350 $м^2$/кг по Блейну) в умовах ТОВ "Будавтосервіс" (рис. 9.47, в), яке, після змішування двох компонентів за допомогою міксеру, являє собою однорідну дисперсію в'язкістю 105 сек. по віскозиметру ВЗ-246.

Нанесення алюмосилікатного вогнезахисного покриття, здатного до спучення, на мауерлати (переріз соснового бруса 100×100 мм) здійснювали вручну в 2 шари за допомогою малярної щіточки при середньодобовій температурі навколишнього повітря +15 °С вологістю 68% (рис. 9.47, г, д). Через 20 хв., після тверднення першого шару, наносили другий шар покриття. Час висихання вогнезахисного алюмосилікатного покриття до ступеню 3 при зазначеній температурі навколишнього повітря становив 20 хв., час остаточного висихання (тверднення покриття) становив 24 год. Товщина покриття після тверднення становила 0,25 мм.

Нанесення алюмосилікатного вогнезахисного покриття на діагональні скісні крокви, наріжники та розпірки (переріз соснового бруса 150×100 мм) здійснювали за допомогою пневморозпорошувача марки СО–180 в один шар при середньодобовій температурі навколишнього повітря +8 °С вологістю 72% (рис. 9.47, е, ж). Час висихання вогнезахисного алюмосилікатного покриття до ступеню 3 становив 40 хв., час остаточного висихання (тверднення покриття) становив 32 год. Товщина покриття після тверднення становила 0,25 мм.

Вогнезахисним покриттям на основі ЛАЗ фарбували три бічні поверхні дерев'яних брусів. Витрата покриття становила 0,86 кг на 1 $м^2$, загальна площа пофарбованих поверхонь склала 35 $м^2$.



Рис. 9.47. Виконання робіт по вогнезахисту внутрішніх несучих дерев'яних конструкцій шатрового даху альтанки: а – зовнішній та внутрішній вигляд альтанки; б – пневморозпорошення покриття на діагональні скісні крокви, наріжники та розпірки

Після висихання (тверднення) алюмосиліккатного вогнезахисного покриття здійснили контроль зовнішнього стану внутрішніх несучих дерев'яних конструкцій шатрового даху альтанки (рис. 9.48, а, б) як візуально, так і за допомогою цифрового мікроскопу Dino-Lite Pro-AM413T5 виробництва ANMO Electronics Corporation (Taiwan) із камерою 1,3 МП при цифровому збільшенні x500 (рис. 9.48, в).

У результаті візуального та мікроскопічного обстеження не виявлено тріщин, напливів та інших вад покриття.

Після року експлуатації в умовах дії вологої атмосфери 18.12.2014 р. було проведено обстеження стану вогнезахисного алюмосилікатного покриття, нанесеного на внутрішні поверхні основних несучих дерев'яних конструкцій шатрового даху альтанки.

Погодні умови на момент обстеження: температура +1 °С, вологість 96%, тиск 735 мм, швидкість вітру 3,9 м/с (по даним сайту www:sinoptik.ua).



Рис. 9.48. Зовнішній вигляд внутрішніх несучих дерев'яних конструкцій шатрового даху альтанки (а) оброблених алюмосилікатним вогнезахисним покриттям після тверднення на дерев'яних поверхнях мауерлату (б) і скісних кроквах (а); мікроструктура захисного покриття (в)

При оцінці стану захисного геоцементного покриття встановлювали:

- тип агресивного середовища;
- склад покриття (матеріал покривних шарів, їх кількість);
- спосіб підготовки поверхні і метод нанесення покриття;
- тривалість експлуатації елементів конструкції з покриттям;
- товщину і суцільність покриття;
- наявність тріщин;
- адгезію покриття до деревини;
- визначення вогнезахисних властивостей покриття;
- загальна характеристика вогнезахисного покриття за результатами огляду та вогневих випробувань.

Адгезію вогнезахисного покриття визначали методом градкових надрізів по ГОСТ 15140-78. Товщину вимірювали товщиноміром ІТП-1, суцільність та наявність тріщин – візуально та за допомогою цифрового міцкоскопу DinoLite Pro-AM413T5. Загальну оцінку захисних властивостей покриття оцінювали за ГОСТ 6992-68 і ГОСТ 9.407-84. Визначення вогнезахисних властивостей покриття та якості оброблення деревини виконували експрес-методом (Пат. 92846 Україна, МПК G01K 7/02. Заявлено 14.03.2014. Опубл. 10.09.2014, Бюл. № 17. 4 с.) та на установці ОТМ (ГОСТ 12.1.044, ГОСТ 16363-98) і згідно рекомендацій з визначення ефективності вогнезахисту твердих будівельних матеріалів (Пат. 90862 Україна, МПК E04B 1/92. Заявл. 14.03.2014 Опубл. 10.06.2014, Бюл. № 11.- 4 с. і Пат. 92311 Україна, МПК G01N 25/00, A62C 99/00. Заявл. 14.03.2014; Опубл. 11.08.2014; Бюл. № 15. – 4 с.).

По результатам обстежень стану вогнезахисного покриття, нанесеного на внутрішні поверхні основних несучих дерев'яних конструкцій шатрового даху альтанки встановлено:

- тип агресивного середовища – волога газова атмосфера, яка відноситься слабо агресивної згідно СНиП 2.03.11 – 85;
- склад покриття (матеріал покривних шарів, їх кількість) – двокомпонентне вогнезахисне покриття отримане на основі натрієвого рідинного скла та функціональних наповнювачів (карбонат кальцію, гідрофобізатор); кількість шарів – 2;
- спосіб підготовки поверхні і метод нанесення покриття – без підготовки дерев'яної поверхні, методом пневморозпилення та пензлем;
- тривалість експлуатації конструкцій з покриттями – 1 рік;
- товщину і суцільність покриття – покриття суцільне (рис. 9.49), середня товщина 250 мкм.
- наявність тріщин – відмічено наявність тріщин та відставання вогнезахисного покриття в місцях виходу смоли, а саме: сучки, смоляні канали (рис. 9.50).

Дане явище пов'язано зі зменшенням адгезії покриття до дерев'яного підкладу внаслідок проходження реакції нейтралізації (омилення), тобто за рахунок хімічної

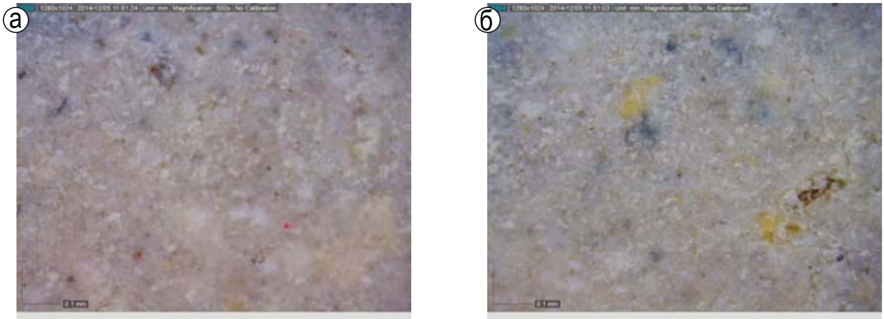


Рис. 9.49. Стан поверхні захисного геоцементного покриття після року експлуатації в перемінних атмосферних умовах. Розмір ділянки поверхні 0,1 мм. Збільшення ×500



Рис. 9.50 Зовнішній вигляд вогнезахищених внутрішніх поверхонь основних несучих дерев'яних конструкцій шатрового даху альтанки після року експлуатації в перемінних атмосферних умовах

взаємодії поміж природними карбоновими кислотами фенантренового ряду та NaOH геоцементного покриття із утворенням резинату натрію:

$$C_{19}H_{29...31}COOH + NaOH = C_{19}H_{29...31}COONa + H_2O$$

Проходженню даної реакції сприяв той факт, що при синтезі в складі геоцементної матриці гейландитло-усингітових фаз виду $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}(5...6)SiO_2{\cdot}(5...20)H_2O$ склад реакційної суміші виду $1{,}43Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}7{,}06SiO_2{\cdot}29{,}85\ H_2O$ розраховувався з надлишком лугу для забезпечення проходження реакцій цеолітоутворення за звичайних умов. Адгезія покриття до деревини – 1...1,25 бала (рис. 9.51).

Визначення вогнезахисних властивостей покриття та якості оброблення деревини за експрес-методом. За допомогою мультифункціонального приладу

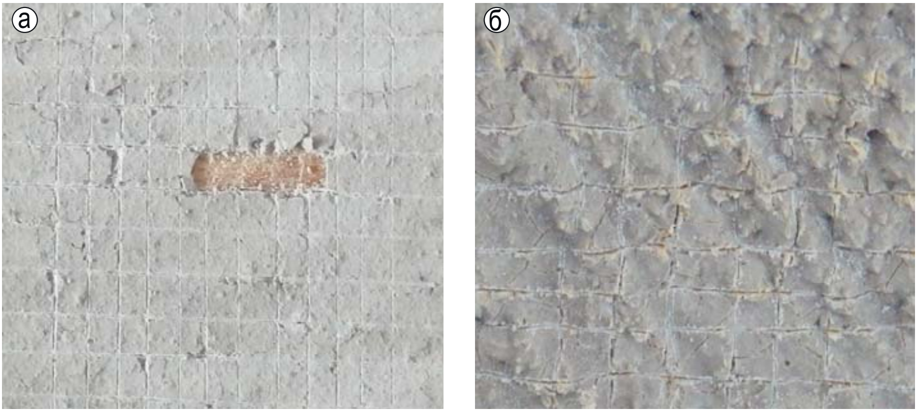


Рис. 9.51 Адгезія вогнезахисного покриття на бічних (а) і торцевих (б) поверхнях після року експлуатації в перемінних атмосферних умовах

(фрезеру) із поверхні оброблених дерев'яних конструкцій були вирізані зразки розміром 25×25 ±1 мм і товщиною 1±0,1мм та час. Зразки розміщували в прилад (рис. 9.52) і піддавали дії полум'я пальника тепловим потоком 50...55 кВт/м^2 протягом 60±1 с.

Зовнішній вигляд зразків до та після вогневих випробувань представлено на рис. 9.53, а результати випробувань наведені в табл. 9.6.

Визначення групи горючості зразків деревини, обробленої вогнезахисним алюмосилікатним покриттям, проводили на трьох контрольних зразках розмірами 150×60×30 мм на час виконання вогнезахисних робіт на установці ОТМ за ГОСТ 12.1.044. Суть випробувань полягає у впливі на зразок, розташований в керамічній трубі установки ОТМ (рис. 9.54, а), полум'я пальника з заданими параметрами

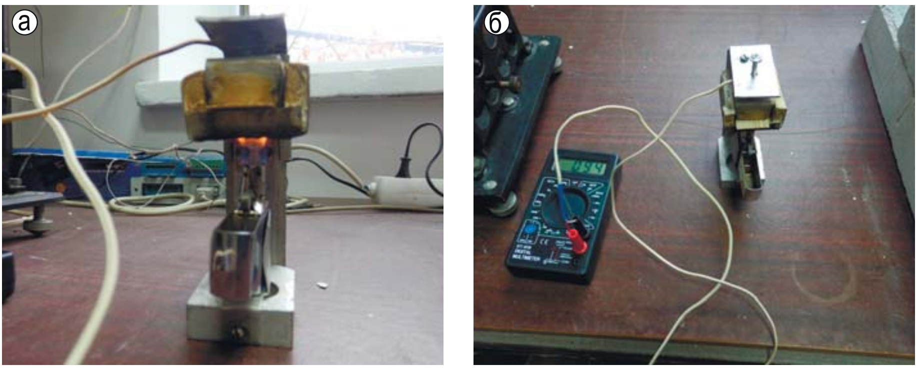


Рис. 9.52 Експрес-метод визначення вогнезахисних властивостей покриття та якості оброблення деревини

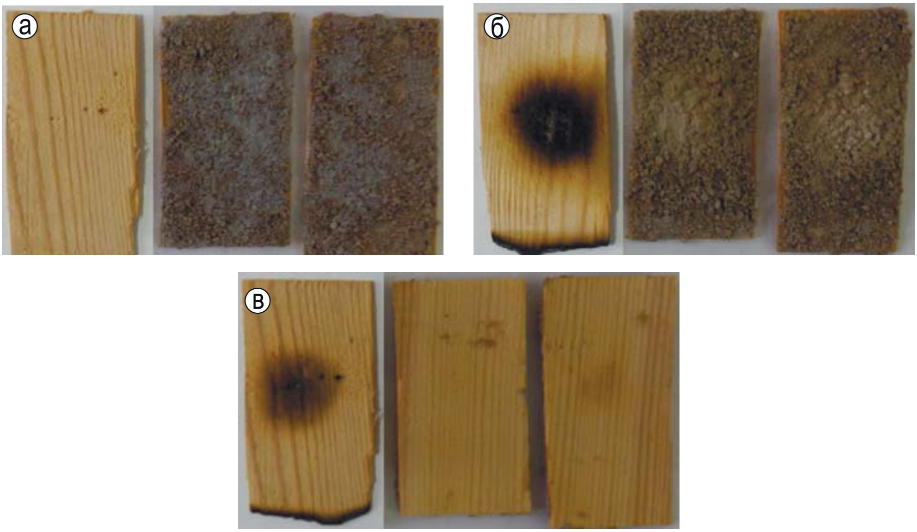


Рис. 9.53. Зовнішній вигляд зразків деревини до (а) та після випробування (б, в) експрес-методом по визначенню вогнезахисних властивостей покриття та якості оброблення деревини

Таблиця 9.6

Результати досліджень вогнезахисної обробки деревини алюмосилікатним покриттям за експрес-методом

№ досліду	Час випробування τ, с	Температура необігрівної поверхні, ºС	Відповідність групі ефективності вогнезахисту деревини
Зразки деревини необроблені			
1	60	216	-
Зразки деревини вогнезахищені покриттям на основі ЛАЗ			
2	60	110	I
3	60	108	I
Нормативне значення	60	≤ 120	I

(температура газоподібних продуктів горіння на виході з керамічної труби становить 200±5 °С). Під час проведення випробувань фіксували максимальний приріст температури газоподібних продуктів горіння (Δt) та втрату маси зразка (Δm). За результатами випробувань матеріали класифікуються як:

важкогорючі – Δt < 60 °С та Δm < 60 %;

горючі – Δt ≥ 60 °С чи Δm ≥ 60 %.

Горючі матеріали поділяються в залежності від часу (τ) досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння на:

важкозаймисті – τ > 240 с;

середньої займистості – 30 с ≤ τ ≤ 240 с;

легкозаймисті – τ < 30 с.

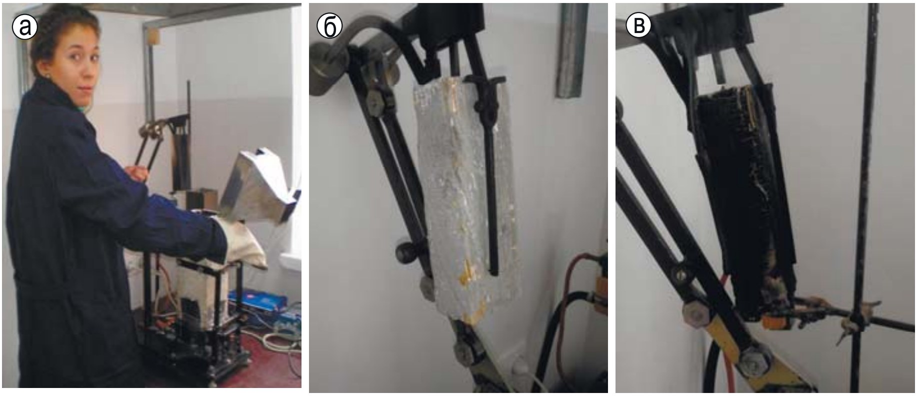


Рис. 9.54. Пристрій (а) для дослідження вогнезахисних властивостей покриття та якості оброблення вогнезахищеної деревини після року експлуатації у перемінних атмосферних умовах до (б) та після (в) вогневих випробувань

Зовнішній вигляд зразків до та після вогневих випробувань представлено на рис. 9.54, б, в), а результати випробувань наведені на рис. 9.55 і табл. 9.7.

Загальна характеристика вогнезахисного покриття за результатами огляду та вогневих випробувань – після року експлуатації вогнезахищених елементів дерев'яних конструкцій у перемінних атмосферних умовах відмічено: відставання покриття в від дерев'яної основи в місцях знаходження сучків та смоляних каналів. В цих же місцях фіксується незначне розтріскування, лущення та відшаровування покриття. В цілому, зовнішній стан поверхні вогнезахисного геоцементного покриття за пройдений термін експлуатації відповідає вимогам ГОСТ 6992-68 і

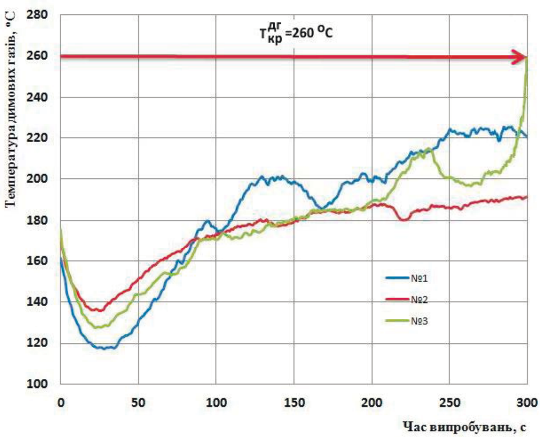


Рис. 9.55 Залежність температури димових газів від часу випробувань

Таблиця 9.7

Результати визначення горючості зразків деревини на установці ОТМ

№ досліду	Вогневі випробування			Відповідність групі ефективності вогнезахисту деревини
	Час випробування, с	Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, °С	Втрата маси зразка, %	
Необроблена деревина				
1	300	952	78	–
Вогнезахищена деревина				
2	300	192	8,8%	I
3	300	220	12,4%	I
4	300	260	14,7	I
Нормативне значення	300	≤ 260	< 60	I

ГОСТ 9.407-84. Незважаючи на вказані недоліки щодо зовнішнього стану покриття, вогнезахищена деревина відповідає I групі вогнезахисної ефективності (Т< 120 °С), важкогорюча (Δt < 60 °С та Δm < 60 %) і важкозаймиста (τ > 240 с).

Одним з найбільш значним факторів ризику об’єктів зберігання вибухонебезпечних виробів є їх пожежонебезпека. Від вибору систем забезпечення протипожежного захисту таких об’єктів залежить живучість як в нормальних умовах так і при виникненні надзвичайної ситуації, а тому проблема, що пов’язана з використанням горючих матеріалів (деревини, фанери паперових виробів) у будівельних конструкціях і пакувальних виробах набула ще більш актуального характеру і виявила низький рівень безпеки експлуатації таких об’єктів.

Враховуючи, що основним матеріалом для виготовлення тари є деревина та її модифікації (фанера, деревоволокнисті плити), які за групою горючості відносять до групи горючих матеріалів середньої займистості, вогнезахисне оброблення, суть якого полягає в наданні деревині здатності протистояти дії полум’я, поширенню полум’я поверхнею, в запобіганні вільному доступу кисню, який сприяє деструкції деревини і прискоренню процесу горіння, може значно вплинути або виключити виникнення пожежі.

В якості альтернативного вирішення проблеми вогнезахисту дерев’яних конструкцій можливо використати захисні композиції на основі ЛАЗ. ЛАЗ [410-425] є різновидом лужних цементів, екологічно безпечні, характеризуються підвищеною довговічністю за рахунок синтезу в їх структурі речовин, аналогів природних цеолітів і фельдшпатоїдів, вони вогне-, тепло-та термостійкі, характеризуються незначною еластичністю, при дії температурного фактору в навколишнє довкілля виділяють тільки водяні пари, але потребують нанесення на будівельну конструкцію значної товщини захисного шару.

Підвищити ефективність вогнезахисного покриття уможливлює, крім виділення парів води та інертних газів і утворення на поверхні будівельної конструкції спученого шару коксу, який у значній мірі знижує процеси передачі тепла до матеріалу.

У зв'язку з цим проведено попередні випробування модельних зразків дерев'яної тари для зберігання вибухонебезпечних виробів, товщиною дошки 19 мм (рис. 9.56):

а) необроблений (зразок № 1);

б) вогнезахищені зразки - зразки тари було оброблено вогнезахисними покриттями:

- вогнезахисним покриттям на неорганічній основі [30];
- вогнезахисним покриттям на органо-мінеральній основі (експериментальний зразок № 2);
- вогнезахисним геоцементним покриттям з тепловідбивним екраном (експериментальний зразок № 3).

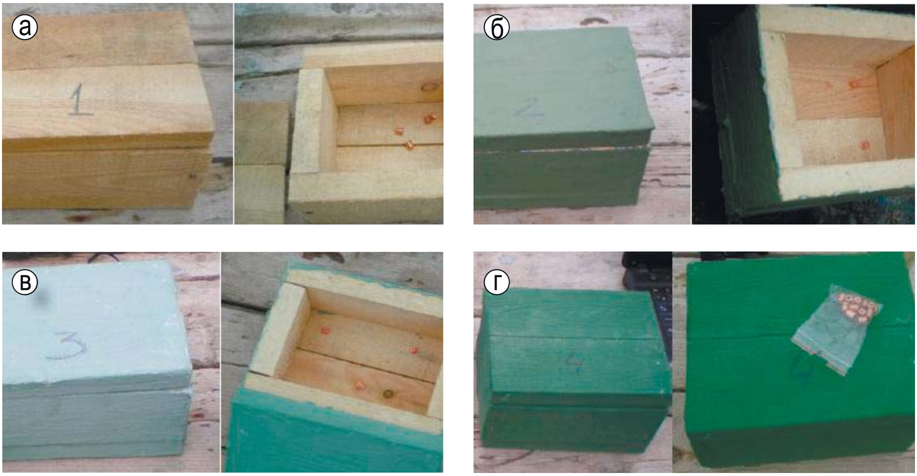


Рис. 9.56. Модельні зразки дерев'яних конструкцій: а – необроблений, б – оброблений вогнезахисним покриттям на органо-мінеральній основі; в – оброблений вогнезахисним покриттям на неорганічній основі [30]; г – оброблений вогнезахисним алюмосилікатним жаростійким покриттям з тепловідбивним екраном.

У якості пального використовували зразок рідкої запалювальної суміші (модель "напалм").

Розроблено робочу методику визначення вогнезахисної ефективності тари для пакування вибухонебезпечних виробів, яка передбачає проведення таких етапів випробувань по оціночним показникам: зовнішній вигляд, прогоряння матеріалу, температура на внутрішніх стінках, вогнезахисна ефективність (втрата маси зразка після випробування), а також час до спрацювання піропатронів. На зразок тари встановлювали термопари, які під'єднували до блоку вимірювання, а також піропатрони. На кришку та бокові поверхні зразка поміщають запалювальну

суміш 50 мл на 1 дм^2. Підпалювали пальне і зразок дерев'яної тари витримували у полум'ї пального протягом часу вигоряння та до відсутності самостійного горіння і тління.

Контролювали температуру на внутрішніх поверхнях тари та час спрацювання піропатронів. Визначали втрату масу зразка після термічної дії. На першому етапі випробуванням піддавались необроблений зразок тари, а у наступному зразки оброблені покриттями. На рис. 9.57 приведено значення температури на внутрішніх поверхнях зразків тари, що досліджувались.

Результати випробувань необробленого зразка показали наступне: після вигоряння пального зразок продовжував горіти до втрати цілісності, максимальна температура сягала понад 800 ºС, піропатрони спрацювали після 900 с термічної дії на зразок.

Зовнішній вигляд зразків тари в процесі вогневих випробувань та після них наведено на рис. 9.58.

Для зразка вогнезахищеного покриттями, встановлено відсутність прогоряння зразка, а температура на внутрішніх стінках не перевищувала 140 ºС, що недостатньо для спрацювання піропатронів.

В таблиці 9.8 приведено результати втрати маси та час спрацювання піропатронів.

В результаті проведених випробувань встановлено:

- необроблений модельний зразок тари для зберігання озброєння і боєприпасів здатний до займання та поширення полум'я поверхнею після запалювання його модельною сумішшю "напалм", що призводить до спрацювання піропатронів та руйнування конструкції;
- модельний зразок тари для зберігання озброєння і боєприпасів оброблений захисним покриттям [30] після вигорання модельної суміші "напалм" протягом 60 с продовжував горіти на стиках будівельної конструкції, але руйнування конструкції і спрацювання піропатронів не відбулося, при цьому зафіксовано відшарування та осипання захисного покриття від деревини на окремих ділянках під час термічної дії високотемпературного полум'я;
- модельний зразок тари для зберігання озброєння і боєприпасів оброблений органо-мінеральним захисним покриттям після вигорання модельної суміші "напалм" не горів, відповідно і не відбулося руйнування конструкції та спрацювання піропатронів, при цьому зафіксовано спучення захисного покриття на окремих ділянках під час дії полум'я, зокрема у нижній частині тари;
- модельний зразок тари для зберігання озброєння і боєприпасів оброблений алюмосилікатним покриттям з тепловідбивним екраном після вигорання модельної суміші "напалм" протягом 60 с не горів, руйнування конструкції і спрацювання піропатронів не відбулося, при цьому зафіксовано відшарування та осипання захисного покриття від деревини на окремих ділянках під час дії полум'я.

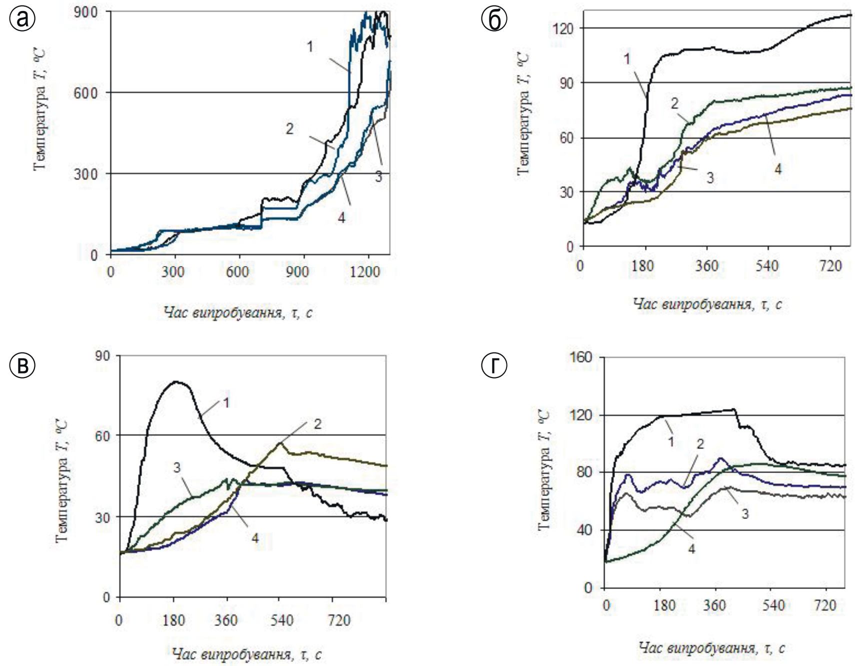


Рис. 9.57. Результати вимірювання температури на внутрішніх поверхнях зразків тари після дії напалму: а – №1; б – №2; в – №3; г – №4. Позначення: 1– днище, 2, 3 – бокові стінки, 4 – кришка

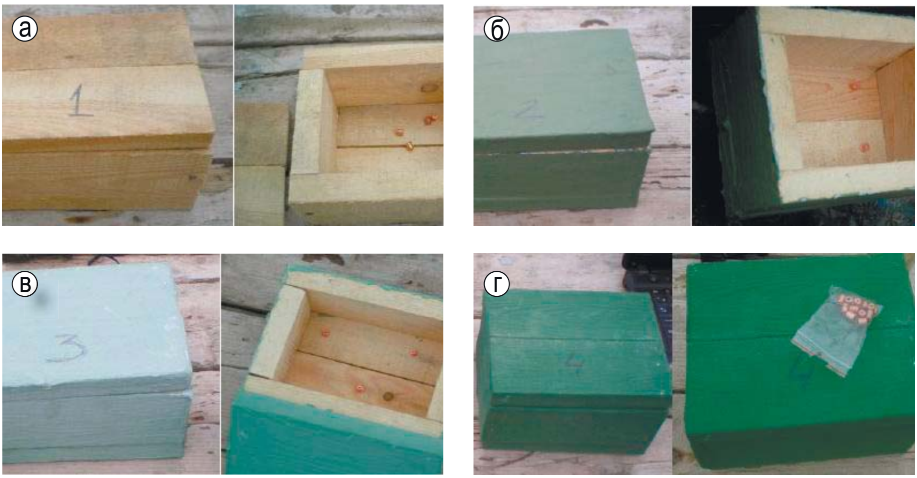


Рис. 9.58. Результати натурних випробувань зразків дерев'яної тари від дії напалму: а – №1; б – №2; в – №3; г – №4

Таблиця 9.8

***Результати визначення втрати маси тари та час спрацювання піропатронів**

№ зразків тари для випробувань	Маса зразка, кг		Час займання, с	Час спрацювання піропатронів, с	Втрата маси зразка Δm, %
	До випробувань	Після випробувань			
1	1,671	0,388	320	940	76,8
2	1,771	1,651	відсутній	відсутній	6,7
3	1,751	1,685	відсутній	відсутній	3,7
4	1,833	1,701	відсутній	відсутній	7,2

Для оцінювання дієвості вогнезахисту тари виготовленої з деревини розроблено спосіб визначення вогнезахисної ефективності, при якому ефективність вогнезахисту, визначають за відношенням масової швидкості вигоряння необробленого і обробленого зразків, і розраховують через втрату маси зразка та площу його пошкодження під час випробування, та вимірюють температуру на внутрішніх поверхнях тари, а характеристики горіння оцінюють після випробування на займистість за коефіцієнтом Ет та розраховують за формулою 9.43:

$$E_m = \frac{\upsilon_н}{\upsilon_о} \cdot \left(1 - \frac{\Delta T_н}{\Delta T_о}\right) \cdot \left(1 - \frac{\tau_{н.}}{\tau_{в.}}\right) \qquad (9.43)$$

де $\Delta T_н = T_{нз} - T_{нв}$ – різниця між максимальною температурою на зовнішніх ($T_{нз}$) та внутрішніх ($T_{нв}$) поверхнях необробленого зразка тари, відповідно;

$\Delta T_о = T_{оз} - T_{ов}$ – різниця між максимальною температурою на зовнішніх ($T_{оз}$) та внутрішніх ($T_{ов}$) поверхнях обробленого зразка тари, відповідно;

$\tau_{н.}$ – час займання необробленого зразка;

$\tau_{в.}$ – час займання вогнезахищеного зразка;

$\upsilon_н$, $\upsilon_о$ – масова швидкість вигоряння необроблених та оброблених зразків, яку розраховують за формулою 9.44:

$$\upsilon_{н(о)} = \frac{\Delta m}{\tau \cdot S} \qquad (9.44)$$

де Δm – втрата маси зразка після випробувань;

τ – час випробування;

S – площа пошкодження зразка.

Результати розрахунку масової швидкості вигоряння зразків тари для зберігання стрілецьких набоїв наведено в табл. 9.9.

Встановлено, що швидкість вигоряння зразків тари, оброблених просочувальними засобами порівняно з необробленими зменшується в 2,4...4,4 рази.

Таблиця 9.9

Масова швидкість вигоряння необроблених та оброблених зразків тари

№ зразків тари для випробувань	Втрата маси Δm, кг	Час випробування τ, с	Площа пошкодження зразка S, м²	Швидкість вигоряння зразка υ, кг/(м²·с)
1	1,283	1800	0,151	0,0049
2	0,120	1800	0,033	0,0020
3	0,066	1800	0,032	0,0011
4	0,132	1800	0,042	0,0017

Розраховані за (9.43) коефіцієнти ефективності вогнезахисту (*Ет*) при горінні тари, які наведено у таблиці 9.10.

Встановлено, що коефіцієнт ефективності вогнезахисту оброблених зразків тари порівняно з необробленими збільшується в 1,8...4,1 рази.

Попередніми дослідженнями встановлено, що необроблений модельний зразок дерев'яного виробу здатний до займання та поширення полум'я поверхнею після запалювання його модельною сумішшю "напалм", що призводить до руйнування конструкції. У свою чергу, для оброблених зразків займання не відбулося і відповідно не відбулося руйнування конструкції.

Враховуючи, що окрім рідких запалювальних сумішей, які характеризуються температурою полум'я в межах 900...1100 °С широко використовуються і металеві запалювальні суміші, які здатні при горінні виділяти температуру понад 2200°С, і постає необхідність встановлення вогнестійкості деревини та ефективності вогнезахисту покриттів від дії таких температур.

Особливість вогнезахисту дерев'яних будівельних конструкцій сучасними засобами полягає в створенні на поверхні елементів теплоізолюючих екранів, що витримують високі температури й безпосередню дію вогню і дозволяють зберігати свої функції протягом заданого періоду часу.

Найпростіші високотемпературні і вогнезахисті засоби на основі неорганічних в'яжучих матеріалів містять у своєму складі зв'язану воду, яка під час нагрівання випаровується і блокує перенос тепла до поверхні, що захищається.

Набувають широкого розповсюдження неорганічні вогнезахисні покриття на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого, мінеральних наповнювачів

Таблиця 9.10

Коефіцієнти ефективності вогнезахисту ($Е_т$)

№ зразків тари для випробувань	Максимальна температура на внутрішніх поверхнях, °С	Максимальна температура на зовнішній поверхні, °С	Коефіцієнт ефективності, Ет
1	760	960	-
2	128	958	1,86
3	84	960	3,43
4	122	960	2,19

і пористих заповнювачів. Деревина, оброблена цими покриттями, відноситься до важкогорючих матеріалів, з низькою димоутворювальною здатністю. Але для забезпечення вогнезахисту вони потребують значної товщини захисного шару при нанесенні та мають жорстку структуру, яка при експлуатуванні утворює тріщини, та як наслідок покриття є недовговічними.

За останнє десятиріччя з запропонованого напрямку досліджень відомі роботи, які направлені на синтез покриттів з використанням органічних лаків, тугоплавких оксидів і силікатів, які в процесі нагрівання утворюють термо- і жаростійкі керамічні фази. Найбільш розповсюджені емалеві та склокристалічні покриття, проте вони не можуть забезпечити надійного захисту конструкцій в умовах температур понад 1000 ºС, оскільки за вищих температур експлуатації проходить руйнування органічної складової, а нанесене покриття стає пористим, що значно погіршує його експлуатаційні властивості.

Для досліджень ефективності вогнезахисту органо-мінерального покриття при дії високотемпературного полум'я твердої запалювальної речовини (магнієва стружка) використовували модельні зразки дерев'яних конструкцій з різними складами покриттів (рис. 9.59):

а) необроблений (зразок № 1);
б) вогнезахищені зразки – зразки тари – було оброблено вогнезахисними покриттями:
   - вогнезахисним покриттям на органо-мінеральній основі (експериментальний зразок №2);
   - вогнезахисним покриттям на неорганічній основі [30];
   - вогнезахисним алюмосилікатним жаростійким покриттям з тепловідбивним екраном (експериментальний зразок № 4).



Рис. 9.59 Модельні зразки дерев'яних конструкцій: 1 – необроблений, 2 – оброблений вогнезахисним покриттям на органо-мінеральній основі; 3 – оброблений вогнезахисним покриттям на неорганічній основі [9]; 4 – оброблений вогнезахисним алюмосилікатним жаростійким покриттям з тепловідбивним екраном

Для встановлення групи горючості деревини, вогнезахищеної покриттям, використовували зразки деревини розміром 150×60×30 мм, які оброблювали покриттями на основі неорганічних речовин – покриття для деревини [30] з витратою 360 г/м^2 і алюмосилікатне жаростійке покриття з тепловідбивним екраном з витратою 420 г/м^2, а також покриття на органо-мінеральній основі з витратою 270 г/м^2.

Дослідження з визначення групи горючості деревини, обробленої запропонованими покриттям, проводили згідно з чинною нормативною базою. Суть методу випробувань експериментального визначення групи важкогорючих та горючих твердих речовин і матеріалів полягає у впливі на зразок, розташований в керамічній трубі установки ОТМ, полум'я пальника з заданими параметрами (температура газоподібних продуктів горіння на виході з керамічної труби становить 200 °C ± 5 °C), яке реєструється блоком аналого-цифрового перетворювача на комп'ютері з послідуючою обробкою у середовищі Excel. Під час проведення експериментальних досліджень фіксується максимальний приріст температури газоподібних продуктів горіння (Δt) та втрата маси зразка (Δm). За результатами випробувань матеріали класифікуються як:

- важкогорючі: $\Delta t < 60$ °C та $\Delta m < 60$ %;
- горючі: $\Delta t \geq 60$ °C чи $\Delta m \geq 60$ %.

Визначення вогнезахисної ефективності тари, виготовленої з деревини, проводили за робочою методикою, суть якої полягала у експериментальному визначенні ефективності вогнезахисту дерев'яної конструкції, виготовленої з деревини та обробленої засобами для деревини, у впливі на зразок полум'ям магнію (модель – тверда запалювальна речовина) з заданими параметрами та реєструванні втрати маси зразка після випробування.

На кришку та під зразок поміщали запалювальну суміш. Підпалювали пальне і зразок дерев'яної тари витримували у полум'ї пального протягом часу вигоряння та до відсутності самостійного горіння і тління.

Критерієм визначення ефективності вогнезахисту тари є відповідність значення показника втрати маси тари, яка повинна становити не більше 15 %, а також остаточне горіння після вигорання пального, прогорання матеріалу та час спрацювання піропатронів.

Для встановлення вогнезахисної ефективності при розроблені покриттів були проведені дослідження щодо визначення групи горючості деревини при її оброблені зазначеними композиціями. Результати досліджень з визначення втрати маси зразків (Δm, %) та приросту максимальної температури газоподібних продуктів горіння (Δt, °C) зразків вогнезахищеної деревини, проведених у лабораторних умовах, наведено на рис. 9.60 - 9.62.

Дослідження показали, що вогнезахищена деревина витримала температурний вплив і відноситься до важкогорючих матеріалів за показником втрати маси. При початковій температурі газоподібних продуктів горіння Т = 200 ºС, при дії полум'я пальника на захищений зразок неорганічним покриттям (Рис. 9.60, крива 1),

температура газоподібних продуктів горіння становила T ≤ 260 ºС, а втрата маси не перевищила 2,9 % (рис. 9.61).

Ще більшу ефективність показали зразки, які було оброблено галюмосилікатним жаростійким покриттям з тепловідбивним екраном (рис. 9.60, крива 2) з втратою маси 2,5% та покриттям на органо-мінеральній основі (рис. 9.60, крива 3).

Враховуючи, що температура горіння металевих запалювальних пристроїв значно перевищує температуру горіння газового пальника, для встановлення ефективності вогнезахисту деревини були проведені натурні випробування на об'єктах, зокрема, модельних зразках дерев'яних конструкцій.

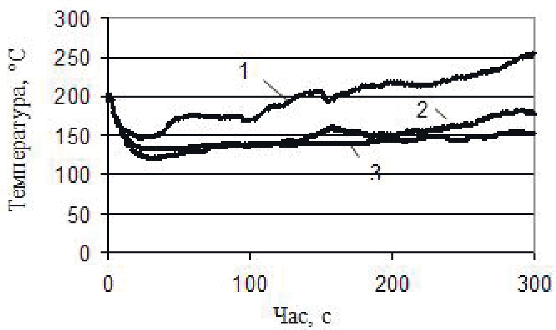


Рис. 9.60 Динаміка наростання температури димових газів при випробуваннях вогнезахищеної деревини: 1 – покриттям на неорганічній основі, 2 – алюмосилікатним жаростійким покриттям з тепловідбивним екраном, 3 – покриттям на органо-мінеральній основі

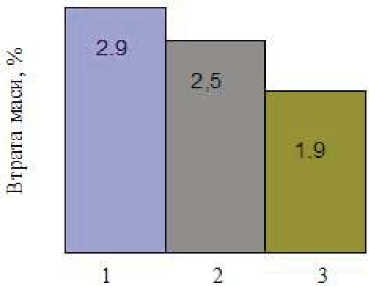


Рис. 9.61 Результати втрати маси зразків Δm, % вогнезахищеної деревини: 1 – покриттям на неорганічній основі, 2 – алюмосилікатним жаростійким покриттям з тепловідбивним екраном, 3 – покриттям на органо-мінеральній основі



Рис. 9.62. Результати натурних випробувань зразків дерев'яної тари від дії напалму: а – №1; б – №2; в – №3; г – №4

На рис. 9.62 показано результати випробувань необробленого зразка (№1), зразка, обробленого органо-мінеральним захисним покриттям (№2), зразка обробленого захисним покриттям (№3) та зразка обробленого алюмосилікатним жаростійким покриттям з тепловідбивним екраном (№4). За результатами натурних випробувань горіння магнієвої стружки було встановлено утворення на поверхні матеріалу шару шлаку, під яким продовжувався процес термічного розкладу матеріалу і залежно від властивостей покриття його припинення проходило по різному та позначилось на глибині обвуглювання.

Проведені натурні випробування покриттів на модельних зразках дерев'яних будівельних конструкцій при дії полум'я магнію показали:

- необроблений модельний зразок дерев'яної конструкції здатний до займання та поширення полум'я поверхнею після запалювання його модельним вогнищем на основі магнієвої стружки, при цьому після

вигорання магнію глибина обвуглювання в окремих місцях досягала 15...17 мм;

- модельний зразок дерев'яної конструкції, оброблений органо-мінеральним захисним покриттям, після вигорання модельного вогнища на основі магнієвої стружки не горів, відповідно і не відбулося руйнування конструкції, при цьому зафіксовано спучення захисного покриття під час дії полум'я, зокрема у нижній і верхній частинах конструкції, яке ефективно запобігло проходження високої температури до матеріалу, а обвуглювання деревини відбулося на глибину до 1 мм;
- модельний зразок дерев'яної конструкції, оброблений захисним покриттям [30] після вигорання модельного вогнища на основі магнієвої стружки не горів, при цьому зафіксовано відшарування та осипання захисного покриття від деревини на окремих ділянках під час термічної дії, а у місцях горіння магнію зафіксовано обвуглювання деревини на глибину 4...4,5 мм;

У табл. 9.11 наведено час випробування, площа пошкодження зразка та швидкість втрати маси елементу конструкції після випробувань.

Таблиця 9.11

Швидкість вигоряння необроблених та оброблених зразків тари

№ зразків тари для випробувань	Втрата маси Δm, кг	Час випробування τ, с	Площа пошкодження зразка S, м^2	Швидкість вигоряння зразка υ, кг/(м2·с)
1	0,283	720	0,026	0,0151
2	0,020	720	0,025	0,0010
3	0,048	720	0,021	0,0032
4	0,051	720	0,019	0,0037

Як видно з табл. 9.11, швидкість вигорання для необробленої деревини знаходиться у межах 0,0151 кг/(м^2·с), що перевищує значення при займанні від вуглеводневого полум'я, яка складає 0,011 кг/(м^2·с). Відповідні значення швидкості вигорання деревини обробленої вогнезахисними покриттями теж підвищуються, зокрема для неорганічних покриттів, які утворюють пористий низько спучений шар, що здатний пропускати більшу кількість тепла, ніж органо-мінеральні.

В табл. 9.12 наведено результати визначення швидкості обвуглювання та час впливу полум'я магнію на поверхню вогнезахищеної деревини.

Як видно з табл. 9.12, зразок оброблений органо-мінеральним захисним покриттям за рахунок створення спученого шару коксу запобігає впливу високої температури та швидкості обвуглювання деревини.

Таким чином, встановлено, що залежно від природи, вогнезахисні покриття по різному реагують на високотемпературне полум'я магнію. Зокрема, покриття

Таблиця 9.12

Час впливу полум’я магнію на поверхню деревини

№ зразків тари для випробувань	Швидкість обвуглювання, мм/хв	Час впливу полум’я магнію на поверхню матеріалу t, хв.
1	2,015	16,2
2	0,148	6,75
3	0,430	12,81
4	0,497	11,07

на неорганічній основі утворюють на поверхні деревини пористу структуру, яка запобігає займанню деревини, однак такі покриття під впливом температури з часом відшаровуються від основи та пропускають тепло, що призводить до обвуглювання поверхні матеріалу на глибину до 4...5 мм. Органо-мінеральне покриття, за рахунок спучення та взаємодії антипіренів з полум’ям магнію, більш ефективно знижує процеси деструкції деревини.

Результати проведених досліджень дають можливість цілеспрямовано розробити ефективні засоби захисту виробів з деревини від впливу запалювальних речовин, як у будівельних конструкціях, так і для пакування вибухонебезпечних виробів.

Узагальнюючи результати досліджень, можна сказати наступне, що встановлена ефективність застосування сумішей неорганічних та органічних речовин у якості вогнезахисних покриттів для деревин, зокрема:

- при температурному впливі стандартного полум’я пальника на зразки, які були оброблені покриттями на основі неорганічних речовин, втрата маси і температура газоподібних продуктів горіння не перевищувала нормованого значення, але захист потребує нанесення на будівельну конструкцію значної товщини захисного шару; для зразка, обробленого покриттям на органо-мінеральній основі, за рахунок утворення спученого шару коксу, значно підвищується вогнестійкість деревини при меншій витраті покриття;
- натурні випробування на модельних зразках дерев’яних будівельних конструкцій при дії полум’я магнію показали, що покриття на основі неорганічних речовин витримують високу температуру, однак з часом стають жорсткими, що призводить до втрати адгезійних властивостей, відшарування і осипання, натомість органо-мінеральне покриття, за рахунок утворення спученого шару, ефективно запобігло проходження високої температури до матеріалу, що вплинуло на швидкість та глибину обвуглювання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Собурь С.В. Огнезащита материалов и конструкций: Справочник / С.В. Собурь. – 2-е изд., доп. (с изм.). – М.: Спецтехника, 2003. – 240 с.

2. Беликов А.С. Применение жидкостекольных композиций в качестве огнетушащих покрытий / А.С. Беликов // Вопросы химии и технологии.- Донецк, 2000. №1. – С. 21-28.

3. Еремина Т.Ю. Особенности и принципы построения рецептур огнезащитных вспучивающих композиций на основе эпоксидных смол / [Т.Ю. Еремина, М.В. Гравит, Т.Ю. Дмитриева] // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – Т. 21. №7. – С.52-56.

4. Гивлюд М.М. Температуростійкі силікатні захисні покриття для металів та сплавів на основі наповненого поліметилфенілсилоксану / М.М.Гивлюд, О.І. Башинський, С.Я. Вовк // Збірник наукових праць Львівського державного університету БЖД. – 2011. – № 18. – С. 40-45.

5. Анцупов Е.В. Антипирены для пористих материалов / [Е.В. Анцупов, С.М. Родивилов] // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т. 20. №5. – С.25-32.

6. Ненахов С.А. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы) / [С.А. Ненахов, В.П. Пименова] // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т. 19. №8. – С. 11-58.

7. Уголев Б.Н. Древесиноведение и лесное товароведение: Учебник / Б.Н. Уголев. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2007. – 272 с.

8. Никитин В.М. Химия древеесины и целлюлозы / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. - М.: Лесная пром-сть, 1978. – 368 с.

9. Евстигнеев Э.И. Химия древесины: Учеб. пособие / Э.И. Евстигнеев. – СПб.: Изд-во Политехн. института, 2007. – 148 с.

10. Никитин М.К. Химия в реставрации: Справ. изд. / М.К. Никитин, Е.П. Мельникова. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.

11. Химия целлюлозы и древесины: учеб.-метод. пособ. / [Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко, Е.А. Павлова, Р.Г. Алиев]. – СПб.: ГОУ ВПО СПбГТУ РП, 2010. – 23 с.

12. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков.– М.: Издательский центр “Академия”, 2003. – 368 с.

13. Фенгел Д. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции, перевд с английского / Д. Фенгел, Г. Вегенер. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 512 с.

14. Дрейк Дж. Мл. Огнезащищенные целлюлозные текстильные материалы / Дж. Мл. Дрейк, В. Ривс // Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н.Байклза и Л.Сегала. – М.: Мир, 1974. – 481 с.

15. Термические процессы в швейной промышленности / [И.И. Мигальцо, Л.И. Третьякова, Эндре Нэмет, Богларка Эперьеши]. – К.: Техніка; Будапешт: Müszaki, 1987.– 213 с.

16. Письменко В.Т. Элементы химической термодинамики и кинетики: учебное пособие / В.Т. Письменко. – Ульяновск: УлГТУ, 2008. – 118с.

17. Корольченко А.Я. Процессы горения и взрыва / А.Я. Корольченко. –М.: Пожнаука, 2007. – 266 с, ил.

18. Богомолов Г.М. Формирование бумаги и картона / Г.М. Богомолов. – К.: Задруга, 2008. – 416 с.

19. Киселев Я.С. Распределение в твердых самонагревающихся материалах валентных электронов по уровням энергии: монография / Я.С. Киселев. – СПб.: СПб ун-т МВД России, 2000. – 61 с.

20. Варнатц Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих ивеществ / Ю. Варнатц, У. Маас, Р Диббл. – Пер с англ. Г.Л. Агафонова. Под ред П.А. Власова. – М.: Физматлит, 2003. – 352 с.

21. Химия горения. /Под ред. Гардинера У. Перевод с английского – М.: Мир, 1988. – 461 с.

22. Таубкин С.И. Пожар и взрыв, особенности их экспертизы С.И. Таубкин. – М.: ВНИИПО, 1999. – 600 с.

23. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и матермалов и средства их тушения. Справочник в 2-х частях, 2-е изд., перераб. и доп. / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко. – М.: Ассоциация "Пожнаука", 2004. – Ч. 1. – 713 с.; Ч. 2. – 774 с.

24. Молчадский, И. С. Пожар в помещении / И .С. Молчадский. – М.: ФГУ ВНИИПО, 2005. – 456 с.

25. Горшков В.И. Самовозгорание веществ и материалов / В.И. Горшков. – М.: ВНИИПО, 2003. – 446 с.

26. Асеева Р.М. Горение древесины и ее пожароопасные свойства/ Р.М. Асеева, Б.Б. Серков, А.Б. Сивенков. - М.: Академия ГПС МЧС России, 2010. – 262 с.

27. Балакин В.М.. Азот-фосфорсодержащие антипирены для древесины и древесных композиционных материалов / В.М. Балакин, Е.Ю. Полищук // Пожаровзрывобезопасность. – 2008. – Т.17. №2. – С.43-51.

28. Иличкин В.С. Термические превращения и токсичность продуктов горения древесины / [В.С. Иличкин, А.А. Леонович, М.В.Яненко] // Обзорная информация. Вып. 8.– М.: ГИЦ МВД СССР, 1990. – 67 с.

29. Цапко Ю.В. Дослідження окремих параметрів деструкції деревини при експлуатації / Ю.В. Цапко // Будівельні конструкції будівель та споруд: проектування, виготовлення, реконструкція та обслуговування: Вісник ДНАБА. – Макіївка: ДНАБА. – 2012 - №5(97). – С. 56-61.

30. Демидов П.Г. Горение и свойства горючих веществ / П.Г. Демидов, В.А. Шандыба, П.П. Щеглов. - 2-е изд., перераб. - М.: Химия, 1981. – 272 с.

31. Рожков А.П. Пожарная безопасность: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений Украины / А.П. Рожков. - Киев: Пожинформтехника, 1999. – 256 с.

32. Баратов А.Н. Горение-пожар-взрыв-безопасность / А.Н. Баратов. - М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2003. – 364 с.

33. Гришин А.М. Математическое моделирование распространения вершинных лесных пожаров в однородных лесных массивах и вдоль просек / А.М. Гришин, О.В. Шипулина // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т. 38, № 6. – С. 17-29.

34. Шашков А.Г. Волновые явления теплопроводности. Системно-структрурный подход / А.Г. Шашков, В.А. Бубнов, С.Ю. Яновский. - М.: Едиториал, УРСС, 2004. – 296 с.

35. Драйздейл Д. Введение в динамику пожаров / Пер. с англ. [К.Г.Бромштейна; Под ред. Ю.А.Кошмарова, В.Е.Макарова]. - М.: Стройиздат, 1990. – 424 с.

36. Babrauskas V. The historical basis of fire resistance testing / V. Babrauskas, R.B. Williamson. – Fire Technology, Part I. - 1980. – P. 184-194.

37. Babrauskas V. The historical basis of fire resistance testing / / V. Babrauskas, R.B. Williamson. – Fire Technology, Part II. - 1981/1982. – P. 304-316.

38. Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость (ГОСТ 30247.0-94. – [Чинний від 1996-01-01]. - М.: МНТКС, 1996. – 11 с.

39. Тычино Н.А. Средства огне- и биозащиты древесины: задачи качества / Н.А. Тычино //Пожаровзрывобезопасность. М.: Ассоциация «Пожнаука». 2003. – Т.12. № 6. – С. 23-25.

40. Тычино Н.А. Современное состояние проблемы огнезащиты древесных материалов / Н.А. Тычино //Пожаровзрывобезопасность. М.: Ассоциация «Пожнаука». –2001. – Т.10. № 2. – С. 6-21.

41. Цапко Ю.В. Вплив модифікування на вогнестійкість деревини / Ю.В. Цапко // Наук.-техн. збірник "Енергоефективність в будівництві та архітектурі". Вип. 6, К: КНУБА. – 2014. – С. 304–309.

42. Снижение пожарной опасности текстильных материалов различного химического состава / [Н.С. Зубкова, Ю.В. Стрекалова, Н.Г. Бутылкина, Н.И. Константинова]. – Полимерные материалы пониженной горючести: Сб. матер. V Междунар. Конф. – Волгоград, 2003. – С. 68-69.

43. Киселев Я.С. Физические модели горения в системе пожарной безопасности: монография / Я.С. Киселев, О.А. Хорошилов, Ф.В. Демехин. – СПб.: СПб ун-т МВД России, 2009. – 339 с. .

44. Тычино Н.А. Особенности практического применения огне- и биозащитных средств для пропитки древесины / Н.А. Тычино // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Вып. 6. – М.: ВНИИПО, 2002. – С. 38–43.

45. Орлова А.М. Огнезащита древесины / А.М. Орлова, Е.А. Петрова // Пожаровзрывобезопасность. М.: Ассоциация «Пожнаука», 2000. Т. 9 №2. – С.8-16.

46. Фазовое равновесие и структура систем полиметилметакрилат-антипирены класса фосфатов / [С.А. Вшивков, С.Н. Пазникова, Е.В. Русинова, С.А. Евтухов] // Пожаровзрывобезопасность. – 2007. № 5.– С. 34–37.

47. Изучение действия фосфор-азотсодержащих антипиренов на процесс термоокислительного разложения и горения целлюлозосодержащих материалов / [Н.А. Лунева, И.А. Петушок, В.К. Воробьев, А.С. Дмитриченко] // Пожарная безопасность: Материалы II Международной научно-практической конференции. – Минск: РНПЦ ПБ МВД Беларуси, 1997. – С. 116-117.

48. Ингибиторы горения древесины на основе металлофосфатных комплексов / [В.К. Воробьев, Н.К. Лунева, Н.И. Рекашова, А.С. Дмитриченко] // Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции. Информ. Сб., ч.2.– М.: ВНИИПО МВД РФ, 1997. – С. 189–190.

49. Цапко Ю.В. Екологічні питання вогнебіозахисту целюлозовмісних матеріалів / Ю.В. Цапко // Проблеми екології. Загальнодержавний науково-технічний журнал. Донецьк. ВНЗ ДонНТУ. № 1-2.- 2008. – С. 63-70.

50. Жартовский В.М. Профілактика горіння целюлозовмісних матеріалів. Теорія та практика / В.М. Жартовський, Ю.В. Цапко. – К.: ДП “Друкарня МВС України”, 2006. – 248 с.

51. Тычино Н.А. Физика и химия процессов получения дициандиамидоформальдегидных соединений для производства антипиренов для огнезащиты древесины / Н.А. Тычино. – Научно-технический журнал «Химия и химическая технология». Иваново, 2004. – Т.47. Вып. №10. – С.65-67.

52. Богданова В.В. Разработка путей целенаправленного подбора антипиренов для полимеров различных клас сов / В.В. Богданова, Л.В. Кобец // Пожарная безопасность: Материалы II Международной научно-практической конференции. - Минск: РНПЦ ПБ МВД Беларуси, 1997. – С. 119-120.

53. Машляковский Л.Н. Органические покрытия пониженной горючести / Л.Н. Машляковский, А.Д. Лыков, В.Ю. Репкин.– Л.: Химия, 1989. – 183 с.

54. Балакин В.М. Изучение огнезащитной эффективности азот-фосфорсодержащих составов для древесины / [В.М. Балакин, Е.Ю. Полищук, Ю.И. Литвинец, А.В. Рукавишников]. – Пожаровзрывобезопасность. М.: Ассоциация «Пожнаука», 2007. №5. – С. 39-42.

55. Смирнов Н.В. Перспективы развития методов оценки пожарной опасности материалов и средств защиты / Н.В. Смирнов, Н.Г. Дудеров // Юбилейный сборник трудов Всероссийского научно- исследовательского института противопожарной обороны.– М.: ВНИИПО МВД России, 1997. – С. 206-231.

56. Ингибиторы горения древесины на основе металлофосфатных комплексов / [В.К. Воробьев, Н.К. Лунева, Н.И. Рекашова, А.С. Дмитриченко] // Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции. Информ. сб. - М.: ВНИИПО МВД РФ, 1997. Ч.2. – С. 189-190.

57. Изучение огнезащитной эффективности азотсодержащих составов для древесины / [В.М. Балакин, Ю.И. Литвинец, Е.Ю. Полищук, А.В. Рукавишников] // Пожаровзрывобезопасность.– 2007. № 5. – С. 39-41.

58. Киселев Я.С. Физические модели горения в системе предупреждения пожаров: монография / Я.С. Киселев // СПб: Санкт-Петербургский университет МВД России, 2000. – 263 с.

59. Цапко Ю.В. Дослідження впливу модифікування деревини на процес біологічного руйнування / Ю.В. Цапко, С.Г. Гузій // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. Науково-технічний збірник. К: Товариство "Знання" України. - 2013. Вип. 50. – С. 48-53.

60. Взаимодействие смесей диаммонийфосфата и хлорида калия с активными радикалами пламен / [А.Г. Тропинов, В.М. Жартовский, А.В. Антонов, А.Н. Баратов]. – Кинетика и катализ. - 1988. - №1. – С. 176-179.

61. Цапко Ю.В. Эффективные модификаторы для строительных конструкций из дресесины / Ю.В. Цапко // Вестник гражданских инженеров. Научно-технический рецензируемый журнал. СПб.: СПбГАСУ. – 2013. Вып. 6 (41). – С. 113-117.

62. Тычино Н.А. Технология огнезащитной обработки древесины составом типа СПАД / Н.А. Тычино // Пожаровзрывобезопасность. М.: Ассоциация «Пожнаука», –2001. Т.10, № 3. – С. 77-80.

63. Цапко Ю.В. Аспекты повышения эффективности модификации древесины / Ю.В. Цапко // Международный научно-исследовательский журнал. Екатеринбург: Импекс. – 2013.- № 12 (19) Часть 1. – С. 134-135.

64. Древесина огнезащищенная. Общие технические требования. Методы испытаний. Транспортирование и хранение (ГОСТ 30219-95. Межгосударственный стандарт) – [Чинний від 1996-01-01]. – К., 1997. – 44 с. (Госстандарт Украины).

65. O Gyamati B. Kombinalt Ratasufranyagvedelmi kompozicio. - Pat. VNR №167921, B 27 H 3/00.9.1.74.31.VIII.76.

66. Покровская Е.Н., Сохранение памятников деревянного зодчества с помощью элементоорганических соединений / Е.Н. Покровская. - М.: Изд-во АСВ, 2009. – 136 С.

67. Advanced Fireeproofing Systems Ltd. Improvements of relating to fire proofing compositions. – Brit. Pat. № 1570604, С09Д5/18, С 3 В, 4. III. 1977, 2. VII. 1980.

68. Zatielska J. Synteza i zastosowanie zywic Jostorowoaminowyct do zatezpieczenia drewna sosnowego pzzed dzialaniem ognia i gzzylow. - Pz. Inst technol. drew., 1979. - 26, № 1-2. – 179-194.

69. Vlatnovic J.J. Improwed fire and static resistant coating. Austral. Pat. № 474627. Д 06 М 11/08, С09 К 3/16. 11/14/73, 12 VIII. 1976.

70. Цапко Ю.В. Дослідження умов вигорання дерев’яних будівельних конструкцій / Ю.В. Цапко // Матеріали 14-ї Всеукраїнської наук.-практ. конф. Київ: ІДУЦЗ УЦЗУ, 2012. – С. 463-479.

71. Кобелев А.А. Комплексная оценка пожароопасних свойств, а также био- и водостойкости древесины в присутствии огнезащитных систем на основе фосфор- и кремнийорганических соединений / А.А. Кобелев, Е.Н. Покровская // Вестник МГСУ, 2010. Вып. 1. – С. 275-283.

72. Иванов Ф.М. Система биозащитных, огнезащитных и биогнезащитных средств для деревянных конструкций // Биоповреждения в строительстве / [Ф.М. Иванов, С.Н. Горшин, Дж. Уэйт и др.]; Под ред. Ф.М. Иванова, С.Н. Горшина. - М.: Стройиздат, 1984. – 320 с.

73. Горшин С.Н. Консервирование древесины / С.Н. Горшин. - М.: Лесная промышленность, 1977. – 335 с.

74. Flame retarding of paper and board. – Pater, 1976 – P. 69-70.

75. Тычино Н.А. Решение задачи управления качеством огнезащищенной древесины / Н.А. Тычино // Труды БГТУ. Серия лесн. и деревообр. пром-сти. Минск, 2001. Вып.IX. – С. 138-143.

76. Левитес Ф.А. Исследования по разработке и применению антипирена “Факкор” / Ф.А. Левитес, И.А. Гришина, Е.Ф. Гришина // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. - М.: ВНИИПО, 1978. Вып. 1. – С.17-21.

77. Кобелев А.А. Механизм и эффективность огнезащиты фосфоркремнийорганических систем для древесины / А.А. Кобелев, Е.Н. Покровская, Ю.К. Нагановский // Пожаровзрывобезопасность. М.: Ассоциация «Пожнаука», – 2009. Т. 18. № 3. – С. 44-48.

78. Романенков И.Г. Огнезащита строительных конструкций / И.Г. Романенков, Ф.А. Левитес. - М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.

79. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов (ГОСТ 9.048-89. ЕСЗКС) – [Чинний від 1989-01-01]. Гос. ком. СССР по управлению качеством продукции и стандартам. М.: 1989. – 24 с.

80. Пропитка способом прогрев - холодная ванна (ГОСТ 20022.6-86).-Взамен ГОСТ 20022.6-76 - [Введен 01.07.87].-М.: Изд-во стандартов, 1986. – 7 с.

81. Древесина, консервирование. Капиллярная пропитка способом нанесения на поверхность (ГОСТ 20022.9-76*). - Взамен ГОСТ 16416-70 -[Введен 01.01.78]. -М.: Изд-во стандартов, 1977. – 6 с.

82. Защита древесины. Способы пропитки: ГОСТ 20022.6–1993 – [Дата введения 1998-01-01].– К., 1997. – 20 с. (Госстандарт Украины).

83. А.с. 1011365А СССР, МКИ В 27 К 5/04. Способ огнезащитной обработки древесины / Яковлев В.И. -№3305413/29-15; Заявл. 25.03.81// Открытия. Изобретения, 1983. – № 14.

84. А.с. 510368 СССР, МКИ В 27 К 3/10. Способ пропитки древесины / С.М.Горшин, Л.И.Рыкачев, В.И.Телятникова.-№ 202931615; Заявл. 03.06.74; -Опубл. 15.04.76. Бюл. №14 // Открытия. Изобретения, 1976. – № 14.

85. А.с. 538889 СССР, МКИ В 27 К 3/10. Устройство для пропитки пиломатериалов / [С.А.Черненко, Г.Ф.Черницкий, Н.Д.Масленников и др.] - № 2147610/15; Заявл. 20.06.75;–Опубл. 15.12.76. Бюл. № 46. // Открытия. Изобретения, 1976. – № 46.

86. Акишенков С. И. Гидротермическая обработка и консервирование древесины: учебное пособие по дисциплине для студентов специальности 250403 и направления 250400 «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств» / С. И. Акишенков, В. И. Корнеев, А.М. Артеменков. - СПб.: СПбГЛТУ, 2013. – 68 с.

87. Тычино Н.А. Огнезащитная пропиточная композиция для древесины, образующая пористый теплоизолирующий слой на ее поверхности / Н.А. Тычино, А.Г Яцукович // Пожаровзрывобезопасность. М.: Ассоциация «Пожнаука», – 1999. № 1. – С. 35-39.

88. Тычино Н.А. Строительной древесине нужна качественная огне- и биозащита / Н.А. Тычино. Журнал «Охрана труда и социальная защита». Минск, 2005. №3. – С. 26-27.

89. Цапко Ю.В. Разработка высокоэффективных огнезащитных композиций для древесины/ Ю.В. Цапко // Актуальные проблемы пожарной безопасности: Материалы междунар. науч.- практ. конф.- Москва, 2008. Часть 1. – С. 60–63.

90. Gusiy S. The influence of modification of wood on the fire resistance of wooden structures / S. Gusiy, Yu Tsapko. 13 th International Scientific Conference VSU’, 2-3 June 2013, Sofia, Bulgaria – IV-29-IV-35.

91. Шутов Г.М. Получение трудносгораемой атмосферостойкой древесины / Г.М. Шутов // Технология и оборудование заготовки и переработки древесины. - Минск, 1987. №2. – С. 95-97.

92. Платонов А.Д. Гидротермическая обработка и консервирование древесины / А.Д. Платонов, Т.К. Курьянова. – Воронеж: ГОУ ВПО «ВГЛТА» 2011. – 84 с.

93. Тычино Н.А. Средства огнезащитные для древесины. Метод определения огнезащитных свойств по электрическому сопротивлению угольных остатков / Н.А. Тычино // Пожаровзрывобезопасность. М.: Ассоциация «Пожнаука», 2001. Том №10. №1. – С. 54-57.

94. Жестяников В.М. Электротехнология в деревообрабатывающей промышленности / В.М. Жестяников, И.Н. Прусе-Жуковская. – Л.: ЛТА, 1972. – 35 с.

95. Саенко А.И. Повышение огнезащиты древесины глубокой пропиткой антипиренами на основе электрогидравлического эффекта: Автореф. дисс. канд. техн. наук.: 21.06.02 – Харьков, 1998. – 20 с.

96. Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств (ГОСТ 16363–98 Межгосударственный стандарт) – [Чинний від 1989-01-01].].– К., 1997. – 14 с. (Госстандарт Украины).

97. Вилейшикова Н.В. Состав для защиты древесины от биопоражения / Н.В. Вилейшикова, В.Б. Снопков // Деревообрабатывающая промышленность. №3, 2004. – С. 16-18.

98. Консервирование и защита лесоматериалов / А.Я. Калниньш и др. Справочник.. – М.: Изд-во “Лесная промышленность”, 1971. – 423 с.

99. Цапко Ю.В. Влияние поверхностной обработки древесины на огнестойкость деревянных конструкций / Ю.В. Цапко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Харьков: “Технологический центр”. – 2013. Вып. 5/5 (65). – С. 11-14.

100. Цапко Ю.В. Исследование стойкости модифицированной древесины к микробиологическому разрушению / Ю.В. Цапко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Харьков: “Технологический центр”. – 2013. Вып. 6/10 (66). – С. 52-55.

101. Цапко Ю.В. Удосконалення рецептур вогнебіозахисних засобів для деревини / Ю.В. Цапко // Техногенна безпека. Теорія, практика, іновації. Зб. тез міжнар. наук.-практ. конф. – Л.: ЛДУБЖД, 2008. – С. 201–203.

102. Цапко Ю.В. Особливості вогнебіозахисту целюлозовмісних матеріалів сумішами неорганічних та органічних речовин / Ю.В. Цапко // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2009. №2 (20). – С. 34-40.

103. Собурь С.В. Огнезащита материалов и конструкций: Справочник / С.В. Собурь. – 2-е изд., доп. (с изм.). – М.: Спецтехника, 2003. – 240 с.

104. Жартовський В.М. Аналітичні дослідження процесу вимивання антипірену з вогне та вогнебіозахищеної деревини / В.М. Жартовський, П.Ф. Борисов // Науковий вісник УкрНДІПБ, К., 2001. № 4. – С. 100–104.

105. Цапко Ю.В. Дослідження процесів масопереносу антипірену у вогнебіозахищеній деревині / Ю.В. Цапко, В.М. Жартовський // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2009. №1 (19). – С. 118–126.

106. Куликов В.А. Производство фанеры / В.А. Куликов. – М. Лесная промышленность, 1976. – 368 с.

107. Борис О. П. Експрес-методика оцінювання вогнезахисної здатності вогнезахисних матеріалів / О.П. Борис, А.П. Половко, Т.Б. Юзьків // Науковий вісник УкрНДІПБ.– 2012, № 2 (26). С. 95-99.

108. Огнезащищенная фанерная плита для вагоностроения / [А.В. Орлов, И.В. Трофимова, Э.К. Чурикова, Г.С. Томин, Е.П. Самохвалов]. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1989. – 47 с.

109. Щербаков А.С. Технология композиционных древесных материалов: М.: Экология, 1992. – 192 с.

110 Леонович А.А. Физико-химические основы образования древесных плит / А.А. Леонович. – СПб.: Химиздат, 2003. – 192 с.

111. Литвинец Ю.И. Основы физико-химической модификации древесных плит. Курс лекций для студентов специальности «Технология древесных плит и пластиков» / Ю.И. Литвинец. - Екатеринбург: УГЛТУ, 2003. – 115 с.

112. Цапко Ю.В. Дослидження умов займання деревини в залежності від параметрів нагрівання / Ю.В. Цапко, С.В. Жартовський // Зб. наук. праць. – Львів: ЛДУ БЖД, 2007. Вип. 10. – С. 144–149.

113. Жартовський С.В. Пожежоекологічні аспекти виробництва важкогорючих фанерних плит / С.В. Жартовський, Ю.В. Цапко // "Известия Донецкого горного института", 2007. №2. – С. 131–136.

114. Мельникова Л.В. Технология композиционных материалов из древесины / Л.В. Мельникова. – М.: МГУЛ, 1990. – 226 с.

115. Волынский В. Н. Технология клееных материалов: Учебное пособие / В. Н. Волынский. - Архангельск: Издательство АГТУ, 2003. – 280 с.

116. Сергеев В.П. Совершенствование технологии пропитки и сушки шпона в производстве древесноволокнистых пластиков / В.П. Сергеев, О.М. Румянцева. Труды ЦНИИФ. – М.: Лесная промышленность, 1972. – С. 72–79.

117. Способ изготовления огнестойкой фанеры. Яп. пат. Кл. 28 Д 19 (В27К 3/52), № 51–36815, Ятагути ГИИТИ / Кева Мокко К.К. Заяв. 19.05.75. № 50–59942.

118. Цапко Ю.В. Розроблення важкогорючих фанерних плит та дослідження їх вогнезахисних властивостей / Ю.В. Цапко, С.В. Жартовський, О.В. Грабовський // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2007. №1 (15). – С. 63–68.

119. Івашко Є.І. Міцність деревинних конструкцій та іших анізотропних капілярно-пористих матеріалів / Є.І. Івашко, І.Я. Кріса // Зб. наук. праць.- Львів: ЛДУ БЖД, 2008. Вип. 12. – С. 181-189.

120. Хрулев В.М. Модифицированная древесина в строительстве / В.М. Хрулев. – М.: Стройиздат, 1986. – 112 с.

121. Патент США №4225637. Кл. 427/297/В05 Д 3/00, В 05 Д 3/12. Процесс пропитки древесины. Riehardson Neil Li. Process for wood tratmment.

122. Патент США №39886881. Кл. 105-15 ГР С 09 Д 5/18. Составы для увеличения стойкости древесины. Cderice William J. Lom. Position for importing fire relardance to wood (Koppera CC. Ins).

123. Плиты фанерные трудногорючие атмосферостойкие. Технические условия ТУ 5518-002-00273-235-96.

124. Цапко Ю.В. Визначення швидкості поширення полум'я поверхнею вогненезахищеної та вогнезахищеної фанери / Ю.В. Цапко, С.В. Жартовський // Горноспасательное дело: Сб. науч. трудов. – Донецк: НИИГД "Респиратор", 2007. – С. 45–53.

125. Karl-Heinz Krahl. Yorbeugender Brandschutz mit Spanplatten // Holz- und Kunstatoffverarbeitung.- 1983. – B.18. №6.

126. Spanplatten mit varbesserten brandtechnischen Eigenschaften // Holz- und Kunstatoffverarbeitung.- 1981. – B.16. №9.

127. Баженов С. В. Способы и средства огнезащиты древесины: Руководство / С. В. Баженов, С. Н. Булага, Л. В. Елисеева. – М.: ВНИИПО МВД РФ, 1999. – 55 с.

128. Барабанова Л.П. Огнезащита древесно-стружечных и древесно-волокнистых плит / Л.П. Барабанова, Ф.А. Левитес // Обзорная информация. – М.: ГИЦ.- 1987. – 48 с.

129. Цапко Ю.В. Розроблення вогнезахищених тепло- і звукоізоляційних деревоволокнистих матеріалів та дослідження їх властивостей / Ю.В. Цапко // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2008. №1 (17). – С. 27-32.

130. Vatrozastitna kemijska sredetva // Drvna ind. - 1985.- Vol. 36.- №5, 6.

131. Цапко Ю.В. Вогне- та біостійкі тепло- і звукоізоляційні деревоволокнисті матеріали / Ю.В. Цапко // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. Збірник наукових праць. Рівне: НУВГП, 2014. Вип. 28. – С. 83-88.

132. High strength alkali activated slag cements with controlled setting times and early strength gain / Krivenko P., Petropavlovsky O., Petranek V., Pushkar V., Vozniuk G. / Advanced Materials Research, Vol. 1100, pp. 44-49, Apr. 2015

133. Титунин А.А. Исследование эксплуатационных показателей древесных композиционных материалов с использованием вторичного древесного сырья / А.А.Титунин, Т.Н. Вахнина // М.: Вестник МГСУ, 2011. №7 – С. 641-645.

134. Угрюмов С.А. Повышение эксплуатационных характеристик костроплит путем модификации карбамидоформальдегидного связующего поливинилацетатной дисперсией / С.А. Угрюмов, В.Е. Цветков // Клеи. Герметики. Технологии. – М.: Наука и технологии, 2008. №5. – С. 20-23.

135. Машкин Н.А. Современные строительные материалы и технологии – уч. пособие / Н.А. Машкин, Л.В. Ильина и др. // Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2011. – 226 с.

136. Котенева И.В. Боразотные модификаторы поверхности для защиты древесины строительных конструкций / И.В. Котенева // ГОУ ВПО МГСУ. – М.: МГСУ, 2011. – 191 с.

137. Огнезащитные покрытия на основе полисахаридов. Часть 1. Исследование горючести и воспламеняемости / [А.Б. Сивенков, Б.Б. Серков, Р.М. Асеева и др.] // Пожаровзрывобезопасность, 2002. № 1. – С. 39-44.

138. Цапко Ю.В. Удосконалення існуючих вогнезахисних засобів целюлозовмісних матеріалів / Ю.В. Цапко // Зб. наук. праць.- Львів: ЛДУ БЖД, 2008. Вип. 12. – С. 25-31.

139. Видимые пороки древесины. Классификация, термины и определения, способы измерения (ГОСТ 2140-81) [Дата введения 1983-01-01]. - М.: Издательство стандартов, 1981. – 17 с.

140. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения (ГОСТ 12.1.044–1989 Межгосударственный

стандарт) - [Дата введения 1991–01–01]. - М.: Издательство стандартов, 1990. – 143 с.

141. Растворы водные защитных средств для древесины. Технические условия: ГОСТ 28815–1996 - [Дата введения в Украине 1999–01–01]. - К., 1998. - 37 с. (Госстандарт Украины).

142. Тычино Н.А. Особенности практического применения огне- и биозащитных средств для пропитки древесины / Н.А. Тычино // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. - М.: ВНИИПО МВД РФ, 2002. Вып. 6. – С. 38-43.

143. Защита древесины. Классификация (ГОСТ 20022.2-80). - [Дата введения 1983–01–01]. – М.: Из-во стандартов, 1986. – 14 с.

144. Тарануха Я.О. Поліпшення вогнезахисних властивостей целюлозних текстильних матеріалів з використанням реакційно здатніх антипіренів // Автореферат дис... канд. техн. наук: 21.06.02/ ХДТУБА.– Харків, 2010.– 20 с.

145. Антисептики для древесины. Методы испытаний на устойчивость к вымыванию (ГОСТ 16713-71). - [Дата введения 1973–01–01]. - М.: Из-во стандартов, 1972. – 14 с.

146. Громадські будинки та споруди (ДБН В.2.2-9-99) -[Дата введения 2000–01–01]. – К., 2000. – 48 с. (Держбуд України).

147. ДБН В.1.1-7-2002 Пожежна безпека об'єктів будівництва (ДБН В.1.1-7-2002). [Дата введения 2003–01–01]. – К., 2003. – 147 с. (Держбуд України).

148. Матеріали будівельні. Методи випробувань на горючість (ДСТУ Б В.2.7-19-95 (ГОСТ 30244-94)). - [Дата введения 1995–01–01]. – К., 1995. – 19 с. (Укрархбудінформ).

149. Матеріали будівельні. Метод випробування на займистість (ДСТУ Б В.1.1–2–97 (ГОСТ 30402–96)). - [Дата введения 1997–01–01]. – К., 1997. – 28 с. (Укрархбудінформ).

150. Матеріали будівельні. Метод випробувань на поширення полум’я (ДСТУ Б В.2.7-70-98 (ГОСТ 30444-97)).- [Дата введения 1997–01–01]. – К., 1998. – 11 с. (Укрархбудінформ).

151. Цапко Ю.В. Визначення параметрів швидкості вигоряння зразків вогнезахищених целюлозовмісних матеріалів / Ю.В. Цапко // Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2007. Вип. 42. – С. 185-191.

152. Речовини вогнезахисні водорозчинні для деревини. Загальні технічні вимоги та методи випробувань (ДСТУ 4479:2005). [Дата введения 2006–01–01]. – К. Держспоживстандарт України, 2006. – 17 с.

153. Деревянные конструкции (СНиП II-25-80). – М. 1996. – 68 с. (Издательство стандартов).

154. Жартовський С.В. Взаємозв’язок між вогнезахисними і токсичними властивостями просочених антипіренами целюлозовмісних матеріалів / С.В. Жартовський, Д.І. Леонова // Науковий журнал. Актуальні проблеми транспортної медицини, №2 (8). – 2007. – С. 79–84.

155. Baker J.M. Research in wood protection at the Princes Risborough Laboratory / J.M. Baker. 1975-1976 - Build. Res Establ. Curr. Pap., 1977 - № 37. – 14р.

156. Becker G. Situation und Tendenzen der Holzschutzmittel Anwendung / G. Becker. – Holz als Roh und Werkstoff. – 1978. - 36, № 7. – S.255-260.

157. Dobbs A.J. The volatilization of arsenic on burning of copper-chrome-arsenic (CCA) treated wood / A.J.Dobbs, C.Grant. – Holzforschung. – 1978, №1. – S.32-35.

158. Krauses Chr. Zur Gesundheitlichen Pentachlorphenolhaltiger Holzschutzmittel in Wohnrdumen / Chr. Krauses, N.Englert. – Holz als Roh und Werkstoff. – 1980. - №11. – S. 429-432.

159. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ). - [Чинний від 1972–01–01]. – К., 1995. – 5 с. (Госкомстандарт СССР).

160. Азаров В.И.. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. - СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.

161. Изучение свойств лигнина и целюлозы методом высокоэфективной жидкостной хроматографии: учеб.-метод. пособ. / [А.В. Буров, Р.Г. Алиев, Е.А. Павлова, Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко]. – СПб.: ГОУ ВПО СПбГТУ РП, 2009. – 24 с.

162. Боровиков А.М. Справочник по древесине / А.М. Боровиков, Б.Н. Уголев. -. М.: Лесная пром-сть, 1989. – 296 с.

163. Химия древесины / Пер. с финского Р.В. Заводова, под ред. М.А.Иванова. М.: Лесная пром-сть, 1982. – 400 с.

164. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. / Ю.Г. Фролов.- М.: Химия, 1988. – 464 с.

165. Расев А.И. Гидротермическая обработка и консервирование древесины: учебное пособие/ А.И. Рассев, А.А. Косарин. – М.: «ФОРУМ», 2010. – 414 с.

166. Расев А.И. Технология и оборудование защитной обработки древесины: учебник / А.И. Рассев, А.А. Косарин, Л.П. Красухина / под общ. ред. проф. А.И. Рассева. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2010. – 171 с.

167. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. / А.В. Лыков. - М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1954. – 298 с.

168. Введение в физику поверхности / [К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма] М.: Наука, 2006. – 490 с.

169. Белик В.В. Физическая и коллоидная химия / В.В.Белик, К.И. Киенская. –М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 288 с.

170. Самарский А.А. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры.- 2-е изд. испр. / А.А. Самарский, А.П. Михайлов.- М.: Физматлит, 2001. – 320 с.

171. Меркушев И.М. Технология деревообработки: Учебное пособие / И.М. Меркушев. - М.: МГУЛ, 2004. – 535 с.

172. Тропінов О.Г. Дослідження інгібіруючої здатності водних розчинів неорганічних солей / О.Г. Тропінов, О.І. Носіченко, А.В. Антонов. Сб.: Проблеми пожежної безпеки. Київ: МВС України, 1985. – С. 168-169.

173. Цапко Ю.В. Дослідження інгібувальних та термічних властивостей вогнезахисної композиції / Ю.В. Цапко, Р.В. Ліхньовський, І.Г. Маладика // Зб. наук. праць, Львів: ЛДУ БЖД. - 2006. Вип.8. – С. 98-102.

174. Тушение древесины водой с низкомолекулярными добавками / [Д.Г. Билкун, М.В. Казаков, В.В. Пєшков, М.В. Пузако] // Теоретические и экспериментальные вопросы пожаротушения: Сб.науч.тр. М.: ВНИИПО, 1982. – С. 99-105.

175. Цапко Ю.В. Дослідження умов флегматизування горючих газових середовищ озононеруйнівними газовими вогнегасними речовинами // Автореферат дис... канд.. техн. наук: 21.06.02/ УкрНДІПБ.– К., 2003.– 22 с.

176. Цапко Ю.В. Дослідження вогнезахисних властивостей нової просочувальної композиції / Ю.В. Цапко, О.Г. Барило // Пожежна безпека та аварійно-рятувальна справа: стан, проблеми і перспективи: Мат. VII Всеукр. наук. – практ. конф. рятувальників, Київ.- 2005. – С. 275-277.

177. Гембицкий П.О. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин / П.О. Гембицкий, И.И. Воинцева.- Запорожье «Полиграф», 1998. – 44 с.

178. Цапко Ю.В. Дослідження впливу поверхневих властивостей просочувальної суміші на ефективність модифікування деревини / Ю.В. Цапко // Будівельні

матеріали, вироби та санітарна техніка. Науково-технічний збірник. К: Товариство “Знання” України. - 2013.- Вип. 48. – С. 89-93.

179. Цапко Ю.В. Оценивание эффективности огнезащиты древесины пропиточными средствами / Ю.В. Цапко, О.Г. Барило // Матеріали науково-технічної конференції “Актуальні проблеми наглядово-профілактичної діяльності МНС України”. Харків, 2007. – С. 109-111.

180. Цапко Ю.В. Дослідження властивостей вогнезахищених тепло- і звукоізоляційних деревоволокнистих матеріалів / Ю.В. Цапко // Матеріали науково-технічної конференції “Актуальні проблеми наглядово-профілактичної діяльності МНС України”. Харків, 2007. – С. 107-109.

181. Цапко Ю.В. Разработка огнезащищенных тепло- и звукоизоляционных деревоволокнистых материалов / Ю.В. Цапко // Инновационные технологии защиты от черезвычайных ситуаций: Междунар. науч.- практ. конф. Минск- 2008. – С. 251-253.

182. Цапко Ю.В. Дослідження структури модифікованої деревини / Ю.В. Цапко, Р.В. Ліхньовський // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. Науково-технічний збірник. К: Товариство “Знання” України. - 2013.- Вип. 49. – С. 170-174.

183. Цапко Ю.В. Дослідження поверхневих властивостей модифікованої деревини / Ю.В. Цапко / Вісник ОДАБА, 2014. Вип. 53. – С. 411-417.

184. Пат. 39750 Україна, МПК D06К 3/34. Композиція просочувальна для поверхневого вогне- та біозахисту деревини / [В.М. Жартовський, П.Ф. Борисов, О.Г. Тропінов]; Заявл. 31.01.2001; Опубл. 15.06.2001; Бюл. № 5. – 6 с.

185. Пат. 33996 Україна, МПК В27К 3/02. Суміш просочувальна для вогне- та біозахисту деревини та виробів з неї ДСА-люкс / [В.М. Жартовський, С.В. Жартовський, Ю.В. Цапко]; Заявл. 08.02.2008; Опубл. 25.07.2008; Бюл. № 14. – 6 с.

186. Пат. 33995 Україна, МПК В27К 3/02. Суміш просочувальна для вогне- та біозахисту деревини та виробів з неї ДСА-плюс / [В.М. Жартовський, С.В. Жартовський, Ю.В. Цапко]; Заявл. 08.02.2008; Опубл. 25.07.2008; Бюл. № 14. – 6 с.

187. Пат. 33997 Україна, МПК В27К 3/02. Суміш просочувальна для вогне- та біозахисту деревини та виробів з неї ДСА-супер / [В.М. Жартовський, С.В. Жартовський, Ю.В. Цапко]; Заявл. 08.02.2008; Опубл. 25.07.2008; Бюл. № 14. – 6 с.

188. Цапко Ю.В.Особенности огнебиозащиты тканей / Ю.В. Цапко, О.Г. Барило // Сборник тезисов докладов III Международной научно-практической конференции "Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация".– Минск. 2005.–Том 3. – С. 297–298.

189. Цапко Ю.В. Визначення параметрів швидкості розвитку і пригнічення горіння зразків деревини / Ю.В. Цапко // Зб. наук. праць.- Львів: ЛДУ БЖД, 2010.- Вип. 17. С. 40-45.

190. Аналітична хімія (Аналітика) / Ю.Я. Харитонов. В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ.– 2-е изд., испр.– М.: Высш. Шк., 2003. – 615 с.

191. Цапко Ю.В. Дослідження ефективності вогнезахищеної тканини для зниження пожежної небезпеки дерев'яної тари для зберігання озброєння та боєприпасів / Ю.В. Цапко // Зб. наук. пр. Севастопольського військово-морського інституту ім. П.С.Нахімова.- Севастополь: СВМІ, 2009. - Вип. 1(16). – С. 152-159.

192. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

193. Crystallographic properties of fertilizer compounds. // Chemical engineering bulletin, №6, May 1967. Tennessee valley authority.

194. Ван Везер. Фосфор и его соединения / Везер. Ван. Пер. с англ. Под ред. А.И.Шерешевского.– М.: Изд. ин. лит., 1962. – 670 с.

195. Пат. 3025 Україна, МПК D06M 11/00. Композиція просочувальна для поверхневого вогне- та біозахисту тканин та паперу / [В.М. Жартовський, О.Р. Каптур, С.М. Сташевська]; Заявл. 26.07.2004; Опубл. 15.09.2004; Бюл. № 9. – 6 с.

196. Жданов Ю.Ф. Химия и технология полифосфатов / Ю.Ф. Жданов. М.: Химия, 1979. – 240 с., ил.

197. Пат. 36866 Україна, МПК B27K 3/02. Суміш просочувальна для вогне- та біозахисту текстильних матеріалів та паперу / [В.М. Жартовський, С.В. Жартовський, Ю.В. Цапко]; Заявл. 20.05.2008; Опубл. 10.11.2008; Бюл. № 21. – 6 с.

198. Пат. 95262 Україна, МПК B27K 3/00. Суміш просочувальна для вогне- та біозахисту деревини та виробів з неї ДСА-У / [Ю.В. Цапко, О.Ю. Цапко]; Заявл. 31.07.2014; Опубл. 10.12.2014; Бюл. № 23. – 3 с.

199. Піноутворювачі загального призначення для гасіння пожеж. Загальні технічні вимоги і методи випробувань (ДСТУ 3789-98);. – [Дата введ. 2000-01-01]. – К.: Держстандарт України, 1999. – 18 с.

200. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. - М.: Мир, 1980. – 488 с.

201. Цапко Ю.В. Дослідження поверхневих властивостей модифікуваної деревини / Ю.В. Цапко, С.Г. Гузій // Будівельні матеріали та вироби. Науково-технічний виробничий журнал. К: Внешторгиздат, 2013. Вип. 5-6 (82-83). – С. 70-71.

202. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. - М.: Мир, 1979. – 568 с.

203. Цапко Ю.В. Дослідження поверхневих енергетичних характеристик при модифікуванні деревини / Ю.В. Цапко // Будівельні конструкції будівель та споруд: проектування, виготовлення, реконструкція та обслуговування: Вісник ДНАБА. – Макіївка: ДНАБА, 2014 - №1(105). – С. 98-102.

204. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. / В.И. Ролдугин. - Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. – 508 с.

205. Козлова Г.А. Физическая и коллоидная химия. Поверхностные явления: учеб.-метод. Пособие / Г.А. Козлова, Е.А. Тиньгаева. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед политехн. ун-та, 2012. – 80 с.

206. Алентьев А.А. Кремнийорганические гидрофобизаторы / А.А. Алентьев, И.И. Клетчетков, А.А. Пащенко. – К.: Гос. изд. техн. лит-ры УССР, 1962. – 109 с.

207. Харитонов Н.П. Органосиликатные композиции. Каталог-справочник. / Н.П. Харитонов, В.А. Кротиков, В.В. Островский. – Л.: Наука, 1980. – 91 с.

208. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология: пер. с англ. М.: Мир, 1991. – 484 с.

209. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания / Г.А. Петропавловский, В.Д. Кузнецов. – Л.: Химия, 1988. – 298 с.

210. Купцов А.Х. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров: справочник. / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.

211. Котенева И.В. Боразотные модификаторы поверхности для защиты древесины строительных конструкций / И.В. Котенева. - М.: МГСУ, 2011. – 191 с.

212. Цапко Ю.В. Залежність швидкості вигорання зразків целюлозовмісних матеріалів від теплофізичних властивостей вогнезахисної композиції / Ю.В. Цапко, О.Г. Барило // Науковий вісник УкрНДІПБ. – К., 2005. – № 1 (11). – С. 82–85.

213. Цапко Ю.В. Дослідження аспектів вогнезахисту деревини просочувальними засобами / Ю.В. Цапко // Зб. наук. праць. -Львів: ЛДУ БЖД, 2006. - Вип.9. – С. 159-165.

214. Жартовський В.М. Вогнебіозахист паперу та паперових матеріалів / [В.М. Жартовський, О.Г. Барило, Ю.В. Цапко, В.М. Мороз, С.А. Ляшенко] // Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2004. – №2 (10). – С. 86–90.

215. Цапко Ю.В. Перспективи підвищення ефективності вогнезахисту целюлозовмісних матеріалів / Ю.В. Цапко // Зб. наук. праць. -Львів: ЛДУ БЖД, 2006. - Вип. 8. – С. 156-159.

216. Цапенко А.С. Оцінювання зміни інтенсивності теплового потоку на вогнезахищені зразки текстильних матеріалів та паперу / А.С. Цапенко, Ю.В. Цапко, О.Г. Барило // Науковий журнал. Науковий Вісник УкрНДІПБ, 2005. № 2 (12). – С. 23-31.

217. Соколенко К.І. Підвищення ефективності протипожежного захисту об’єктів із застосуванням вогнезахищеної деревини // Автореферат дис... канд.. техн. наук: 21.06.02/ УкрНДІПБ.– К., 2005. – 25 с.

218. Корольченко А.Я. Пожарная опасность строительных материалов. Учебное пособие / А.Я. Корольченко, Д.В. Трушкин. – М: Изд. “Пожнаука“, 2005. – 231 с.

219. Цапко Ю.В. Дослідження умов вигорання дерев’яних будівельних конструкцій /Ю.В. Цапко// Організація управління в надзвичайних ситуаціях: Матеріали 14-ї Всеукр. наук.-практ. конф. Київ: ІДУЦЗ УЦЗУ, 2012. – С. 415-419.

220. Сивенков А.Б. Огнезащитные покрытия на основе мо-дифицированных полисахаридов. Часть 3. Характеристики тепловыделения при пламенном горении и теплофизические свойства / А.Б. Сивенков, Б.Б. Серков // Пожаровзрывобезопасность. – М.: ВНИИПО, 2002. – Вып. 3.– С. 13-19.

221. Цапко Ю.В. Визначення впливу модифікаторів деревини на вогнестійкість дерев’яних конструкцій / Ю.В. Цапко // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. Збірник наукових праць. Рівне: НУВГП, 2013.- Вип. 25. – С. 472-479.

222. Огнезащитные покрытия на основе модифицированных полисахаридов. Часть 2. Дымообразующая способность и токсичность продуктов горения /

[А.Б. Сивенков, Б.Б. Серков, Р.М. Асеева и др.] // Пожаровзрывобезопасность, 2002, № 2, – С. 21-26.

223. Демехин В.Н. Пожарная опасность и поведение строительных материалов в условиях пожара / В.Н. Демехин, В.М. Лукинский, Б.Б. Серков. - СПб.: ООО "Ковэкс", 2002. – 142 с.

224. Моделирование пожаров и взрывов / Под ред. Н.Н. Брушлинского и А.Я. Корольченко. - М: Изд. "Пожнаука", 2000. – 492 с.

225. Справочник по математике (для научных работников и инженеров) / Г. Корн, Т. Корн.- М.: Наука, 1974. – 832 с.

226. Цапко Ю.В. Визначення параметрів швидкості вигоряння зразків вогнезахищених целюлозовмісних матеріалів / Ю.В. Цапко // Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2007.- Вип. 42. – С. 185-191.

227. Цапко Ю.В. Визначення ефективності вогнезахисту целюлозовмісних матеріалів / Ю.В. Цапко // Зб. наук. праць. - Львів: ЛІПБ, 2005. - Вип.7.- С. 132-137.

228. Цапко Ю.В. Дослідження ефективності застосування модифікаторів для підвищення довговічності деревини / Ю.В. Цапко // Вісник ОДАБА, 2014.- Вип. 54. – С. 395-402.

229. Цапко Ю.В. Моделирование стойкости модифицированной древесины к вымыванию защитных средств / Ю.В. Цапко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Харьков: "Технологический центр", 2014.- Вып. 1/6 (67). – С. 53-56.

230. Цапко Ю.В. Аспекти моделювання процесу висолювання вогнезахисних композицій з деревини / Ю.В. Цапко, К.І. Соколенко // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2005. - №1 (11). – С. 82-85.

231. Цапко Ю.В. Дослідження процесу вимивання захисних засобів з деревини / Ю.В. Цапко // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. Науково-

технічний збірник. К: Товариство “Знання” України, 2012.- Вип. 45. – С. 47-52.

232. Таганов И.Н. Моделирование процессов массо- и энергопереноса. Нелинейные системы / И.Н. Таганов.- Л.: Химия, 1979. – 208 с., ил.

233. Самарский А.А. Вычислительная теплопередача / А.А. Самарский, В.П. Вабищевич. М.: Едиториал УРСС, 2003. – 784 с.

234. Бахвалов Н.С. Численные методы: Учеб. пособ. / Н.С. Бахвалов, Н.П. Жидков, Г.М. Кобельков. - М.: Наука, 1987. – 600 с.

235. Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики гидкостей / С. Патанкар. – М. – Энергоатомиздат, 1993. – 150 с.

236. Цапко Ю.В. Розрахунок швидкості висолювання антипірену у вогнезахищеному шарі деревини / Ю.В. Цапко // Науковий вісник УкрНДІПБ. К.: УкрНДІПБ, 2006. - №1 (13). – С. 83-89.

237. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. Изд. 3-е, пер. и доп. М.: Наука, 1987. – 502 с.

238. Цапко Ю.В. Удосконалення існуючих вогнезахисних засобів целюлозовмісних матеріалів / Ю.В. Цапко // Зб. наук. праць.- Львів: ЛДУ БЖД, 2008. Вип. 12. – С. 25-31.

239. Цапко Ю.В. Дослідження окремих параметрів деструкції деревини при експлуатації / Ю.В. Цапко // Будівельні конструкції будівель та споруд: проектування, виготовлення, реконструкція та обслуговування: Вісник ДНАБА. – Макіївка: ДНАБА, 2012 - №5(97). – С. 56-61.

240. Пат. 37035 Україна, МПК G01N 25/18. Спосіб визначення ефективності вогнезахисту дерев’яної тари для зберігання горючих та вибухонебезпечних виробів / [Ю.В. Цапко, В.М. Жартовський, Бикова О.В. та ін.]; Заявл. 26.06.2008; Опубл. 10.11.2008; Бюл. № 21. – 6 с.

241. Пат. 60942 Україна, МПК В27К 3/08. Спосіб підготовки/обробки дерев'яної тари, призначеної для зберігання вибухонебезпечних виробів та боєприпасів, для забезпечення її вогнебіостійкості / [М.С. Мошковський, Ю.В. Цапко і ін.]; Заявл. 22.03.2011; Опубл. 25.06.2011; Бюл. № 12. – 10 с.

242. Цапко Ю.В. Дослідження придатності модифікованої деревини для використання її на об'єктах в умовах дії термічного впливу / Ю.В. Цапко // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. Науково-технічний збірник. К: Товариство "Знання" України, 2014.- Вип. 51. – С. 89-93.

243. Цапко Ю.В. Комплексний метод оцінювання ефективності вогнезахисту целюлозовмісних матеріалів / Ю.В. Цапко // Коммунальное хозяйство городов: Научно-техниче¬ский сборник. Вып. 81 (Технические науки и архитектура). – К.: Техніка, 2008. – С. 402-409.

244. Борисов П.Ф. Совмещенная защита конструкций из дерева от возгорания и биоразрушения / П.Ф. Борисов // Проблемы пожарной безопасности. Сб. научн. трудов. Вып. 6. Харьков: ХИПБ, 1999. – С. 12-15.

245. Цапко Ю.В. Сучасні підходи до визначення ефективності вогнезахищеної деревини / Ю.В. Цапко, О.Д. Гудович, К.І. Соколенко // Пожежна безпека та аварійно-рятувальна справа: стан, проблеми і перспективи: Матеріали VII Всеукраїнської науково - практичної конференції рятувальників.- Київ, 2005. – С. 360-362.

246. Современные гидроизоляционные материалы: Справочник / [А.И. Войтов, В.Л. Козачук, В.В.Лайкин, А.А. Скуратовский]. - К.: АО "Мастер", 2002. – 192 с.

247. Проскуренко Є.Д. Рекомендації з підвищення атмосферостійкості дорожно-будівельних матеріалів і конструкцій поверхневою обробкою захисними сумішами "Сілол" / Є.Д. Проскуренко, А.П. Баглай, Ю.Р. Колесник. - К.: Рук., 2002. – 14 с.

248. Климат СССР. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей ГОСТ 16350-80. [Чинний від 1981–01–01]. - К., 1980. – 21 с. (Госстандарт Украины).

249. Справочник по корозии / Пер. с болг. Нейковского С.И.; Под ред. Н.И. Исаева. - М.: Мир, 1982. – 520 с.

250. Цапко Ю.В. Оцінювання ефективності вогнезахисту фанери / Ю.В. Цапко, С.В. Жартовський // Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2007.- Вип. 43. – С. 95-100.

251. Древесина слоистая клееная. Методы определения предела прочности и модуля упругости при статистическом изгибе (ГОСТ 9625-87). [Чинний від 1989–01–01]. - М.: Издательство стандартов, 1989. – 24 с.

252. Древесина слоистая клееная. Методы определения предела прочности при скалывании (ГОСТ 9624-93). [Чинний від 1995–01–01]. - М.: Издательство стандартов, 1995. – 19 с.

253. Откідач Д.М. Флегматизування горючих газових середовищ / Д.М. Откідач, Ю.В. Цапко, К.І. Соколенко. – К.: Пожінформтехніка, 2005. – 196 с.

254. Цапко Ю.В. Розроблення багатокомпонентних сумішей для вогнезахисту деревини / Ю.В. Цапко, І.Г. Маладика // Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2006.- Вип. 39. – С. 238-243.

255. Цапко Ю.В. Дослідження кінетичних параметрів при піролізі деревини вогнезахищеної просочувальними засобами / Ю.В. Цапко // Зб. наук. праць.- Львів: ЛДУ БЖД, 2011.- Вип. 19. – С. 163-169.

256. Шестак Я. Теория термического анализа / Я. Шестак. -М.: Мир, 1987.- 455 с.

257. Broido A. A simple sensitive graphical method of treating thermogravimetry analyse data/ A. Broido, J. Polym. Sci.-Part A.-1969.-Vol. 7.-№2. – P. 1761-1773.

258. Цапко Ю.В. Особливості дослідження механизму вогнезахисту деревини просочувальними засобами / Ю.В. Цапко // Проблеми зниження ризику виникнення надзвичайних ситуацій в Україні: Мат. VIII Всеукр. наук. – практ. конф. рятувальників.- Київ, 2006. – С. 270-271.

259. Цапко Ю.В. Аналіз стану створення вогнебіозахисних засобів для целюлозовмісних матеріалів // Живучість корабля та безпека на морі: Тези доповідей IV наук-техн. конф. - Севастополь: СВМІ ім. П.С. Нахімова.-2009. С. 8-10.

260. Цапко Ю.В. Дослідження оптимальної концентрації вогнебізахисної композиції для деревини / Ю.В. Цапко // Моделирование и оптимизация композитов. Материалы к международному семинару, посвященному 80-летию В.А. Вознесенского. Одесса, 22-23 апреля 2014. – С. 210-213.

261. Вознесенский В.А. Численные методы решения строительно-технологических задач на ЭВМ / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Б.Л. Огарков. – К.: Вища школа, 1989. – 328 с.

262. Бондарь А.Г. Планирование експеримента в химической технологи / А.Г. Бондарь, Г.А. Статюха. - К.: Высшая школа, 1976 – 184 с.

263. Пат. 82592 Україна, МПК G01N 25/18, C09K 21/00. Спосіб визначення вогнезахисної ефективності твердих листових матеріалів / [О.Г. Барило, І О. Харченко, Ю.В. Цапко та інш.]; Заявл. 28.07.2006; Опубл. 25.04.2008; Бюл. № 8. – 8 с.

264. Пат. 90862 Україна, МПК E04B 1/92. Спосіб визначення ефективності вогнезахисту твердих будівельних матеріалів / [Ю.В. Цапко, П.В. Кривенко, С.Г. Гузій та ін.]; Заявл. 21.01.2014; Опубл. 10.06.2014; Бюл. № 11. – 4 с.

265. Пат. 82602 Україна, МПК B27K 1/00, A62C 39/00. Спосіб визначення ефективності вогнезахисту целюлозовмісних твердих матеріалів / [Ю.В. Цапко, І О. Харченко, К.І. Соколенко та інш.]; Заявл. 19.09.2006; Опубл. 25.04.2008; Бюл. № 8. – 4 с.

266. Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания (ГОСТ 147–1995). [Чинний від 1997–01–01]. – М.: Изд-во стандартов, 1995. – 23 с.

267. Древесина. Метод определения влажности (ГОСТ 16483.7-71). [Чинний від 1972–01–01]. –1972.– М., 1972. (Издательство стандартов).

268. Жартовський В. Дослідження механізму вогнезахисної ефективності деревини просочувальними композиціями / [В. Жартовський, В. Бут, Ю. Цапко, О. Барило] // Коммунальное хозяйство городов: Научн.-техн. сб. Вып. 55 (Технические науки и архитектура). – К.: Техніка, 2004. – С. 219–229.

269. Пат. 36867 Україна, МПК B27K 3/00. Спосіб виготовлення важкогорючої біозахищеної деревини / [В.М. Жартовський, С.В. Жартовський, Ю.В. Цапко та ін.]; Заявл. 20.05.2008; Опубл. 10.11.2008; Бюл. № 21. – 6 с.

270 Пат. 95261 Україна, МПК B27K 3/08. Композиція просочувальна для вогнебіозахисту і гідрофобізації деревини / [Ю.В. Цапко, О.Ю. Цапко]; Заявл. 31.07.2014; Опубл. 10.12.2014; Бюл. № 23. – 3 с.

271. Пат. 95260 Україна, МПК B27K 3/08. Спосіб виготовлення важкогорючої біозахищеної та гідрофобізованої деревини / [Ю.В. Цапко, О.Ю. Цапко]; Заявл. 31.07.2014; Опубл. 10.12.2014; Бюл. № 23. – 3 с.

272. Входной контроль продукции. Основные положення (ГОСТ 24297-87). [Чинний від 1987–01–01]. – М., 1987. (Госстандарт СССР). – 20 с.

273. Древесина слоистая клеенная. Отбор образцов и общие требования при испытании (ГОСТ 9620-94). [Чинний від 1995–01–01].– М., 1995. (Госстандарт СССР). – 17 с.

274. Древесина слоистая клеенная. Методы определения физических свойств (ГОСТ 9621-72). [Чинний від 1975–01–01]. – М., 1975. (Госстандарт СССР). – 28 с.

275. Материалы звукоизоляционные и звукопоглощающие. Методы испытаний (ГОСТ 16297-80). – [Введ. 01.01.81]. – М.: Изд- во стандартов, 1981. – 12 с.

276. Материалы и изделия строительные звукопоглощающие и звукоизоляционные. Классификация и общие технические требования (ГОСТ 23499-79). – [Введ. 01.07.79]. – М.: Изд- во стандартов, 1979. – 6 с.

277. Матеріали і вироби будівельні. Метод визначення теплопровідності і термічного опору при стаціонарному тепловому режимі (ДСТУ Б В.2.7-105-2000 (ГОСТ 7076-99)). [Чинний від 2000–01–01]. К., 2001. – 20 с. (Держстандарт України).

278. Конструкції будинків і споруд. Теплова ізоляція будівель (ДБН В.2.6-31:2006). [Чинний від 2006–01–01].. – К., 2006. – 34 с. (Держбуд України).

279. Цапко Ю.В. Особливості визначення теплопровідності вогнезахищеної дерев'яної тари для зберігання боєприпасів / Ю.В. Цапко // Живучість корабля та безпека на морі: Тези доповідей IV наук-техн. Конф. – Севастополь: СВМІ ім. П.С. Нахімова, 2009. – С. 7-8.

280. Цапко Ю.В. Аспекти визначення параметрів вогнезахисту деревини для підвищення протипожежного захисту складів зберігання озброєння і боєприпасів / Ю.В. Цапко // Зб. наук. пр. Севастопольського військово-морського інституту ім. П.С.Нахімова.- Севастополь: СВМІ, 2008. Вип. 1(14). – С. 142-146.

281. Gusiy S. The study of some aspects of the impact on the stability of wood protection wood structures / S. Gusiy, Yu Tsapko. “1st International Conference on the Chemistry of Construction Material by the GDCh Division of Chemistry of Construction Chemicals October 7-9, 2013 Berlin, pp. 209-212.

282. Пат. 33994 Україна, МПК D24 4/04 Спосіб виготовлення вогнебіозахищених тепло- та звукоізоляційних деревоволокнистих листових матеріалів / [В.М. Жартовський, С.В. Жартовський, Ю.В. Цапко, О.Ю. Цапко] Заявл. 08.02.2008; Опубл. 25.07.2008; Бюл. № 14. – 7 с.

283. Цапко Ю.В. Комплексний підхід до оцінювання експлуатаційних властивостей вогнебіостійких целюлозовмісних матеріалів / Ю.В. Цапко // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. Науково-технічний збірник. К: Товариство "Знання" України. - 2012.- Вип. 46. – С. 63-69.

284. Пат. 39428 Україна, МПК D21H 21/34. Спосіб виготовлення вогнебіозахищеного волокнистого матеріалу / [Цапко Ю.В., Мороз В.М. і ін.]; Заявл. 02.10.2008; Опубл. 25.02.2009; Бюл. № 4. – 8 с.

285. Цапко Ю.В. Багатофакторний метод оцінювання ефективності вогнезахисту целюлозовмісних матеріалів / Ю.В. Цапко // Природничі науки та їх застосування в діяльності служби цивільного захисту. Мат. Міжнар. наук.-практ. конф. Черкаси-2008. – С. 83-85.

286. Конструкції будівель і споруд. Проектування дерев'яних конструкцій. Частина 1-2. Загальні положення. Розрахунок конструкцій на вогнестійкість (EN 1995-1-2:2004, MOD) (ДСТУ-Н-П Б В.2.6.157:2010). [Чинний від 2012–01–01]. К., 2011. – 75 с. (Мінрегіонбуд України).

287. Цапко Ю.В. Моделирование условий биоразрушения древесины / Ю.В. Цапко // Интеграция, партнерство и инновации в строительной науке и образовании: Сборник докладов Междунар. науч. конф. ФГБОУ ВПО "Моск. гос. строит. ун-т". М.: МГСУ, 2013. – С. 409-414.

288. Баженов С.В. Контроль качества огнезащитной обработки древесины с использовнием малогабаритного прибора ПМП-1 / [С.В. Баженов, С.В. Лашкин, Ю.В. Наумов] // Пожарная безопасность. М.: ВНИПО МВД России. – 2007 № 2. С. 67-71.

289. Пат. 92311 Україна, МПК G01N 25/00, A62C 99/00. Пристрій для дослідження вогнезахисних властивостей покриття та якості оброблення деревини / [Цапко Ю.В., Кривенко П.В., Гузій С.Г. і ін.]; Заявл. 14.03.2014; Опубл. 11.08.2014; Бюл. № 15. – 4 с.

290. Пат. 92846 Україна, МПК G01K 7/02. Експрес-метод визначення вогнезахисних властивостей покриття та якості оброблення деревини /

[Цапко Ю.В., Кривенко П.В., Гузій С.Г. і ін.]; Заявл. 14.03.2014; Опубл. 10.09.2014; Бюл. № 17. – 4 с.

291. Цапко Ю.В. Питання щодо визначення якості оброблення деревини / Ю.В. Цапко, С.Г. Гузій // Матеріали 16-ї Всеукр. наук.-практ. конф. “Організація управління в надзвичайних ситуаціях”. Київ: ІДУЦЗ, 2014. – С. 314-315.

292. Heat-reflecting Geocement Based Coatings Containing Perlite for Fire Protection of Timber / S. Guzii, A. Kravchenko ,Pavlo Kryvenko, Yurii Tsapko, Konstantinos Sotiriadis / Advanced Materials Research Vol 1122 (2015) pp 11-14.

293. Research of fire-retardant properties of timber constructions, protected geocement-based coating, after their operation / A. Kravchenko,Guzii S, Tsapko Yu, Petranek Vit / Advanced Materials Research Vol 1122 (2015) pp 7-10.

294. Таубкин С.И. Основы огнезащиты целюлозных материалов.– М.: Изд. Министерства комунального хозяйства РСФСР, 1960.– 346 с.

295. Цапко Ю.В., Жартовський С.В., Мельник О.В. Дослідження ефективності вогнезахисту деревини експериментальною композицією на основі поліфосфату амонію // Горноспасательное дело: Сб. науч. трудов. – Донецк: НИИГД “Респиратор”. – 2007.- С. 97-99.

296. Собурь С.В. Огнезащита материалов и конструкций: Справочник. – 2-е изд., доп. (с изм.). – М.: Спецтехника, 2003. – 240 с.

297. Левитес Ф.А., Гришина И.А., Гришина Е.Ф. Исследования по разработке и применению антипирена “Факкор” // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. - М.: ВНИИПО, 1978. - Вып. 1. - С.17-21.

298. Дмітрієва Н.В. Вогнебіостікі епоксидні композиційні матеріали для дерев’яних конструкцій // Автореферат дис... канд. техн. наук: 21.06.02/ ХТДУБА.– К., 2005.– 20 с.

299. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Суханевич М.В. Огнезащитные вспучивающиеся алюмосиликатные покрытия // Сб. ”Проблемы

огнезащиты строительных материалов и конструкций” - Львов, 1994. - С. 31-34.

300. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Суханевич М.В. Термозащитные вспучивающиеся покрытия на основе щелочных связок // Тез. VII междун. Науч.-практ. конфер. «Защитные строительные материалы и конструкции». – С.-Петербург, 1995. - С. 24.

301. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Суханевич М.В. Использование щелочных вяжущих систем для решения проблем огнезащиты конструкцій // Сб. ”Проблемы пожарной безопасности”. - К, 1995. - С. 344.

302. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Суханевич М.В. Термозащитные вспучивающиеся покрытия на основе щелочных алюмосиликатных святок // Тез. конфер. “Моделирование и вычислительный эксперимент в материаловедении” МОК”35. - Одесса, 1996. - С. 46.

303. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Суханевич М.В. Оптимизация состава огнезащитных вспучивающихся покрытий в системе Na2O-Al2O3-(6-8) SiO2-nH2O - Тез. конфер. “Компьютерное материаловедение и обеспечение качества"” МОК”36. - Одесса, 1997. - С. 107.

304. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К., Суханевич М.В. Розробка фізико-хімічних основ направленого синтезу неорганічних в”яжучих в системі Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O для отримання екологічно безпечних спучуваних матеріалів // Ж-л “Будівництво України”, №2, 1997. - С.46-49.

305. Суханевич М.В. Неорганические вспучивающиеся материалы на основе щелочных вяжущих систем: Автореф. дис. … канд. техн. наук. – Киев, КТУСА, 1997. – 18 с.

306. Пушкарева Е.К., Суханевич М.В. Применение математических методов планирования эксперимента для направлен-ного регулирования структурообразования теплоизоляционных материалов в системе Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O // Матер. Междунар. семинара «Оптимизация в материаловедении» МОК`38, Одесса, 21-22 аперля 1999, Астропринт. - С. 81-83.

307. Krivenko P. V., Pushkareva E. K., Sukhanevich M. V. Bloating concrete coatings to improve fireresistance of building structures // Proc. of the Intern. Conference held at the Dundee, Scotland, UK, 8-10 sept. , 1999 (Concrete Durability and Repair Technology) p. 415-422.

308. Кривенко П.В., Пушкарева К.К., Суханевич М.В., Саницкий М. А. Физико-химические основы низкотемпературной технологии получения теплоизоляционных вспучивающихся материалов на основе щелочных вяжущих систем // “Техника и технология силикатов”, Международный ж-л по вяжущим, керамике, стеклу и эмалям. - № 1—2, М.: 1999. - С. 25-28.

309. Кривенко П.В., Пушкарева К.К., Суханевич М.В., Саницкий М. А. Физико-химические основы низкотемпературной технологии получения теплоизоляционных вспучивающихся материалов на основе щелочных вяжущих систем // Экспрсс-обзор, вып.3-4,сер.9, Стекольная промышленность,сс. - М.,1999.

310. Пушкарева Е.К., Суханевич М.В. Низкоэнергоемкая технология получения экологически безопасных вспучивающихся огнезащитных материалов и покрытий // Тр. междунар. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях», Кацивели, 18-22 сентября 2000 г., АРК Украины, К.: ИПМ НАН Украины, 2000г. - С. 48.

311. Суханевич М.В., Гузий С.Г., Буханенко И.И. // Влияние рецептурно-технологических факторов на свойства легкого вспученного заполнителя на основе щелочного алюмосиликатного связующего // Материалы к 40-му Междунар. семинару по моделированию и оптимизации композитов ”Моделирование и оптимизация в материаловедении” (МОК’40). – О.: Астропринт. - 2001. – С. 78-79.

312. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К., Петропавловський О.М., Гузій С.Г. Заповнювачі на основі неогенних туфів Закарпаття // Строительные материалы и изделия. – 2002. - №1. - С.15-17.

313. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К., Петропавловський О.Н., Гузій С.Г. Фізико-хімічні основи отримання легких заповнювачів у системі “Na2O-

CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O” // Строительные материалы и изделия. – 2002. - №2. - С. 5-6.

314. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К., Петропавловський О.М., Гузій С.Г. Легкі пористі заповнювачі на основі техногенної сировини // Строительные материалы и изделия. – 2002. - №3. - С.5-6.

315. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К., Петропавловський О.М., Гузій С.Г. Низьковипалювальні теплоізоляційні матеріали на основі геоцементів // Будівельні конструкції: Зб. наук. пр. – К.: НДІБК. – Вип. 56. – С. 259-264.

316. Гузій С.Г., Петропавловський О.М. Фізико-хімічні особливості побудови композиційних матеріалів пониженої густини в системі “$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 20H_2O$ – $CaCO_3$ – перліт природний” // Композиційні матеріали для будівництва: Вісник ДДАБА. – Макіївка: ДДАБА. – 2003. - №1 (38). - С. 84-87.

317. Кривенко П.В., Гузій С.Г. Отримання штучних композиційних матеріалів пониженої густини та ніздрюватої структури на основі алюмосилікатної сировини // Материалы к 42-му Междунар. семинару по моделированию и оптимизации композитов ”Моделирование и оптимизация в материаловедении” (МОК’42). – О.: Астропринт. - 2003. – С. 51-53.

318. Суханевич М.В., Гузий С.Г. Изучение влияния технологических факторов на свойства щелочных алюмосиликатных систем с целью получения огнезащитных покрытий // Новые огнеупоры. – научно-технический и производственный журнал. – М.: ООО „Интермет Инжиниринг”, 2004. - №3. – С. 47-50.

319. Кривенко П.В., Гузій С.Г. Дослідження впливу мікронаповнювачів на процеси поро-, структуроутворення і спучення композицій в системі “Na2O·Al2O3·nSiO2·mH2O” // Строительство. Материаловедение. Машиностроение. // Сб. научн. тр. № 29. – Д.: ПГАСА, 2004. – С. 31-36.

320. Суханевич М.В., Буханенко И.И. Влияние рецептурно-технологических факторов на свойства легкого вспученного заполнителя на основе щелочного алюмосиликатного связующего // Материалы к 40-му

Междунар. семинару по моделированию и оптимизации композитов "Моделирование и оптимизация в материаловедении" (МОК'40). – О.: Астропринт. - 2001. – С. 78-79.

321. Пушкарева Е.К., Гузий С.Г., Борисова А.И. Использование модифицированных алюмосиликатных композиций для защиты строительных металлоконструкций от огневого воздействия // Строительное материаловедение - теория и практика // Сб. трудов по материалам Всероссийской научно-практической конференции. Москва, МИИТ, 22-24 ноября 2006г. - М.: Изд-во СИП РИА, 2006. – С. 268-270.

322. Studying of Influence of Inorganic Modifiers on Structure, Properties and Durability of the Bloating Geocement Compositions / [E.K. Pushkareva, S.G. Guziy, M.V. Sukhanevich, A.I. Borisova] // 3rd Int. Conf. "Alkali Activated Materials Research, Production and Utilization, June 21-22, 2007, Prague. Proceeding. – Praha 10, Ceska rozvojova agentura, o.p.s. – P. 581-592.

323. Пушкарева Е.К., Суханевич М.В., Гузий С.Г., Борисова А.И. Материалы к 46-му междунар. науч. семинару по моделированию и оптимизации композитов "Моделирование в компьютерном материаловедении" (МОК'46), Одесса, апрель 2007. – О.: Астропринт. - 2007. – С. 26.

324. Krivenko, P.V., Pushkarjeva, E.K., Sukhanevich, M.V., Guziy, S.G. Fireproof coatings on the basis of alkaline aluminum silicate systems / Developments in Strategic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol. 29, Issue 10, 2009, p. 129–142.

325. Беликов А.С. Применение жидкостекольных композиций в качестве огнетушащих покрытий // Вопросы химии и технологии. - Донецк, 2000.- №1.- С. 21-28.

326. Беликов А.С., Крикунов Г.Н., Шаломов В.А., Чалый В.Г. Огнезащитный состав для повышения огнестойкости деревянных строительных конструкций // Вісник академії. Науков. Та інформ. Бюл. / ПДАБА. - Донецьк. - 1998.- №2.-С. 18-21.

327. Овчаренко Г.И., Свиридов В.Л., Казанцева Л.К. Цеолиты в строительных материалах. - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000. – 320 с.

328. Щелочные и щелочно-земельные гидравлические вяжущие и бетоны / под общей редакцией В.Д. Глуховского, -К.: Вища школа, 1979. - 232 с.

329. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. -М.: Мир, 1976. - 780 с.

330. A. Kravchenko, S. Guzii, Y. Tsapko, V. Petranek. Determining the Fire Resistance Properties of Timber, Protected by Geocement-based Coatings / Sbornik odbornych abstraktu 14 Mezinarodni konference WTA CZ “CRRB-16th international conference on rehabilitation and reconstruction of building”. – Abstract. - Brno, 2014. - P. 155.

331. Дослідження вогнестійкості та індексу поширення полум’я поверхнею деревини, захищеною покриттям на основі геоцементу [Цапко Ю.В., Гузій С.Г.Кравченко А.В., Заборовець Б.О.]. - Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.-техн. зб. – 2014. - № 52. – С. 147-153.

332. Цапко Ю.В. Дослідження вогнестійких властивостей вогнезахисного покриття на основі геоцементу для деревини / Ю.В. Цапко, С.Г. Гузій, А.В. Кравченко // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: Зб. наук. пр. – Рівне: НУВГП. – 2014 - Вип. 29. - С. 57-63.

333. Krivenko P. Protection of Timber from Combustion and Burning Using Alkaline Aluminosilicate-Based Coatings / P. Krivenko P., S. Guzii, A. Kravchenko // Advanced Materials Research Vol. 688 (2013), pp 3–9 © (2013) Trans Tech Publications, Switzerland, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.688.3

334. Дослідження стадійності фазових переходів в’яжучої системи складу Na2O·Al2O3·6SiO2·20H2O в інтервалі температур 150–1050 °С / [С.Г. Гузій, П.В. Кривенко, А.В. Кравченко, Я. Манак] // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.-техн. зб. – 2013. – № 49. – С. 13–20.

335. Григорьев В.С. Технология производства пористых заполнителей для легких бетонов. – К.: Госстройиздат УССР, 1963. – 145 с.

336. Гузий С.Г. К вопросу формирования пористой структуры вспучивающихся щелочных гидроалюмосиликатов, предназначенных для получения покрытий для защиты древесины от возгорания / С.Г. Гузий // Сучасні будівельні матеріали: Вісник ДНАБА. – Макіївка: ДДАБА. – 2013 – №1(99). – с. 182-188.

337. Цеолиты в строительных материалах / [Овчаренко Г.И., Свиридов В.Л., Казанцева Л.К].– Барнаул: Изд–во АлтГТУ, 2000. – 320 с.

338. Вплив складу геоцементу та температури обробки на властивості захисних покриттів / [Гузій С.Г., Кривенко П.В., Константиновський Б.Я., Киричок В.І.] - Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.-техн. зб. - №43 - 2012.- С. 185-191.

339. Дослідження впливу органічних добавок на зміну в’язкості рідинного скла / [А.В. Кравченко, С.Г. Гузій, В.І. Киричок, П.В. Кривенко] // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: Зб. наук. пр. – Рівне: НУВГП. – 2013 – вип. 26. – с. 225–231.

340. Реология бетонных смесей и ее технологические задачи: тез. докл. V симпозиума, Рига, 14–16 октября 1986. – Рига: Риж. политехн. ин–т, 1986. – 220 с.

341. Технологическая механика бетона: Сб. научн. тр. – Рига: Риж. политехн. ин–т, 1989. – 185 с.

342. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика – новая область науки / П.А. Ребиндер. – М.: Знание, 1958. – 65 с.

343. Дослідження реологічних властивостей модифікованих геоцементів / [С.Г. Гузій, П.В. Кривенко, В.І. Киричок, А.В. Кравченко, Я. Манак] // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.-техн. зб. – 2013. – № 48. – С. 89–93.

344. Исследование адгезионной прочности геоцементой дисперсии к деревянной подложке / [С.Г. Гузий, П.В. Кривенко, А.В. Кравченко, А.

Бенесова] // Строительные материалы и изделия. – 2013. №4(81). – С. 68–70.

345. Химия древесины / Пер. с финского Р.В. Заводова под ред. М.А. Иванова. – М.: Лесная промышленность, 1982. – 400 с.

346. Гузий С.Г. Исследование адгезионной прочности огнезащитных геоцементных покрытий по древесине / Материалы Междунар. научно-техн. конф. "Современные проблемы строительных материалов, конструкций, механики грунтов и сложных реологических систем", 19-20 апреля, 2013, Самарканд, РУз. – Кн. 1. «Современные проблемы строительных материалов и конструкций». – Самарканд: СГАСИ, 2013. – С. 47–50.

347. Степанова В.Ф., Соколова С.Е., Полушкин А.Л. Выбор критериев оценки и основных показателей качества антикоррозионных покрытий бетона / В.Ф. Степанова, С.Е. Соколова, А.Л. Полушкин // Строительные материалы. – №10. – 2000. – С. 12–13.

348. Гузий С.Г. Выбор критериев оценки и основных показателей качества антикоррозионных покрытий с целью повышения коррозионной стойкости строительных металлических конструкций в агрессивных средах / С.Г. Гузий, П.В. Кривенко // Строительные материалы и изделия. – №2(61). – 2010. – С. 17-20.

349. Логанина В.И., Орентлихер Л.П. Стойкость защитно-декоративных покрытий наружных стен зданий. – М.: Изд-во АСВ, 2002. – 106 с.

350. Аппен А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. – Л.: Наука, 1967. – 239 с.

351. Guzii S.G. Durability of protective coverage based geocement / IX Intern. Conf. "Strategy of Quality in Industry and Education", May 31–June 7 2013, Varna, Bulgaria. Proc. Vol. 3. International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus. Special number. Pp. 42–44.

352. Гузій С.Г. Захист деревини від займистості покриттями на основі лужних гідроалюмосилікатів / С.Г. Гузій, П.В. Кривенко, А.В. Кравченко // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.-техн. зб. – 2012. - № 45. – С. 38-43.

353. Kryvenko P., Guziy S. , Kravchenko A. Protection of timber from combustion and burning using alkaline aluminosilicate-based coatings / Sbornik odbornych abstraktu 14 Mezinarodni konference WTA CZ "CRRB-14th international conference on rehabilitation and reconstruction of building". - Abstract. Brno, 2012. - P. 217.

354. Гузий С.Г. Защита древесины от горения геополимерными композициями / С.Г. Гузий, П.В. Кривенко // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.–техн. зб. – № 41 – 2011. – С. 56–64.

355. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.

356. Гузій С.Г. Вогнезахист деревини теплоізоляційним покриттям на основі геоцементу / С.Г. Гузій, П.В. Кривенко, А.В. Кравченко // Междунар. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы физико-химического материаловедения», Макеевка, 30 сентября – 4 октября 2013 г. Тез. докл., Макеевка: ДНАСА, 2013. – С. 11

357. Гузій С.Г. Захист деревини лужними алюмосилікатними композиціями від дії атмосферних та вогневих чинників / С.Г. Гузій, П.В. Кривенко, А.В. Кравченко // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.-техн. зб. – 2012. - № 44. – С. 52-60.

358. Кравченко А.В. Тріщиностійкі геоцементні покриття для захисту деревини від займистості / А.В. Кравченко / Збірник тез студентських доповідей 73-ї науково-практичної конференції КНУБА. - Київ, 2012. - С. 89.

359. Дослідження впливу органічних модифікаторів на реологічні властивості лужних алюмосилікатних суспензій, призначених для отримання захисних покриттів / [Гузій С.Г., Кривенко П.В., Киричок В.І., Кравченко А.В.] - Вісник ОДАБА. – О.: Зовнішрекламсервіс. - №43. – 2011. - С. 88-95.

360. Гузій С.Г. Дослідження контактної зони поміж захисним покриттям на основі лужних гідроалюмосилікатів та дерев'яним підкладом / С.Г. Гузій, А.В. кравченко // Вісник ОДАБА. – О.: Зовнішрекламсервіс. - №47. Ч. 2. – 2012. - С. 49-58.

361. Смородов Е.А., Галиахметов Р.Н, Ильгамов М.А. Физика и химия кавитации. – М.: Наука, 2008. – 228 с.

362. Сиротюк М.Г. Акустическая кавитация. – М.: Наука, 2008. – 272 с.

363. Жулай Ю.А., Скосарь В.Ю. Кавитация как средство интенсификации технологических процессов. опыт применения и перспективы (Обзор) / Ю.А. Жулай, В.Ю. Скосарь // Авиационно-космическая техника и технология, 2013, № 8 (105). – с. 7-15.

364. Веретельник Т.И. Теоретические и экспериментальные исследования гидродинамической кавитации в химико-технологических системах / Т.И. Веретельник // Вестник НТТУ КПИ. Сер. Машиностроение. - №64. – 2012. –С. 167-171.

365. Nigmatulin R.I., Akhatov I.Sh., Topolnikov A.S., Theory of Supercompession of Vopor Bubbles and Nanoscale Thermonuclear Fusion // Phys. Fluid. – 2005. – vol.17.p.107-116.

366. S. Arrojo, Y. Benito. A Theoretical Study of Hydrodynamic Cavitation. Ultrasonics Sonochemistry, 15 (2008) p. 203-211.

367. S. Arrojo, C. Nerin, Y. Benito. Application of Salicylic Acid Dosimetry to Evaluate Hydrodynamic Cavitation as an Advanced Oxidation Process. Ultrasonics Sonochemistry, 14(3) (2007) p. 343-349.

368. Brenen Ch.E. Cavitation and Bubble Dynamics. Oxford University Press, 1995, 294 p.

369. Guzii S., Krivemnko P. The effect of hydrodynamic cavitation on performance of the alkaline alumosilicate coating for metal structures. J. Material science: Advanced composite Materials, Vol 2, Issue 2, 2018, 1-7.

370. Аганин А.А., Ильгамов М.А., Косолапова П.А., Малахов В.Г. Элипсоидальные колебания газового пузырька при периодическом изменении давления окружающей жидкости // Изв. РАН. МЖГ. – 2005. - №5. – С.45-52.

371. Аганин А.А., Ильгамов М.А., Топорков Д.Ю. Влияние вязкости жидкости на затухание малых искажений сферической формы газового пузырька // ПМТФ. – 2006.

372. Binnie A.M. The Stability of the Surface of a Cavitation Bubble // Proc. Of the Cambridge Phil. Society. – 1953. – vol.49. – p.151-155.

373. Веретільник Т.І., Циба О.А., Щербина М.О. Комп’ютерне моделювання роботи кавітаційного реактора з використанням засобів САПР Solid Works // Промислова гідравліка і пневматика. – 2010. - №3(29). - С. 45-50.

374. Патент №61789 України, МПК B06B01/20, B01J 19/24. Вихровий кавітаційний реактор. Веретільник Т.І. Циба О.А., Дифучін Ю.М., Капітан Р.Б. Заявлено 01.02.2011; опубліковано 25.07.2011. Бюл. №14.

375. Изучение кавитационных механизмов разрушения для использования в технологическом оборудовании [Алексеев Г.В., Верболоз Е.И., Даниленко Е.А., Кондратов А.В.]. - ЭНЖ «Процессы и аппараты пищевых производств». – 2011. - №2. - С.16-22.

376. Гаспарян Г.Д. Моделирование кавитационного эффекта при ультразвуковой окорке лесоматериалов // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 2; URL: www.science-education.ru/108-8679 (дата обращения: 18.12.2014).

377. Иванов О.С., Василишин М.С. О кавитационном измельчении твердых дисперсных материалов / О.С. Иванов, М.С. Василишин // Ползуновский Вестник. - № 4-1. - 2010. – С. 206-209.

378. Особенности течения тонких пленок жидкости в условиях проскальзывания на обтекаемой поверхности / [В.А. Арет, Е.И. Верболоз, К.Э. Дайнеко,

В.П. Иваненко, А.Г. Крысин, В.В. Пеленко, Ф.В. Пеленко] // Процессы и аппараты пищевых производств - 2012. - № 2 [Тип: Статья, Год: 2012]

379. Лавриненко О.В. Моделирование механо-физикохимических эффектов в процессе схлопывания кавитационных полостей / О.В. Лавриненко, Е.И. Савина, Г.В. Леонов // Ползуновский Вестник. - № 3. - 2007. - С. 59-63

380. Рождественский В.В. Кавитация / В.В. Рождественский. – Л.: Изд-во «Судостроение», 1977. – 247 с.

381. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция / М.А. Маргулис. - М.: Химия, 1986. - 288 с.

382. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях / Физическая акустика, под. ред. У. Мэзона. – 1967. - Т. 1. - С. 7-138.

383. Розенберг Л.Д. Кавитационная область / В кн. Физика и техника мощного ультразвука, книга II, Мощные ультразвуковые поля. – М.: Изд-во «Наука», 1968 – 267 с.

384. Кикоин И.К. Таблицы физических величин: справочник / И. К. Кикоина. - М.: Атомиздат, 1976. -1008 с.

385. Волков А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.

386. Галимов Э.М. Экспериментальное подтверждение синтеза алмаза в процессе кавитации / Э.М. Галимов, А.М. Кудин, В.Н. Скоробогатский и др. // Доклады Академии наук. - 2004. – Т. 395. - № 2. - С. 187-191.

387. Витенько Т.Н., Гумницкий Я.М. Механизм активирующего действия гидродинамической кавитации на воду / Т.Н. Витенько, Я.М. Гумницкий // Химия и технология воды, 2007. – т. 29. - №5. – С. 422-432.

388. Saksena T.K., Nyborg W.L. // J. Chem. Fis. – 1970. – 53. – P. 1722-1731.

389. Martynev V., Guzii S., Nazareko I., Glyva V., Guzii O. Investigation of rheomechanical properties of cement suspensions activated in a hydrodinamic

cavitator. J. Technology auditand production reserves. No 6/3(38) 2017, pp18 - 25.

390. Kryvenko P.V., Guzii S.G., Abdullah Al Musa J. Effect of Cavitational Treatment on Nanostructuring of Alkali Aluminosilicate Dispersions / VI Intern. Conf. on Nano-Technology in Construction (NTC 2014), Cairo, Egypt, 22-24 March 2014, pp. 52-64.

391. Kryvenko P.V., Guzii S.G., Abdullah Al Musa J. Geocement-based coatings for protection of metal surfaces from acid gas environments / Proc. 2nd International Conference on Advances in Chemically-activated Materials (CAM'2014) June 1-3, Changsha, China, 2014. – pp. 440-448.

392. Джафар Абдулла Аль-Мусаи, Кривенко П.В., Гузий С.Г. Исследование эксплуатационных характеристик атмосферостойких геоцементных покрытий для металлоконструкций // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.-техн. зб. – 2014. - № 53. – С. 48-55.

393. Кривенко П.В., Гузий С.Г., Абдулла Аль Мусаи Д., Ляшенко Т.В. Оптимізація складу геоцементу на основі калієвого рідинного скла для отримання антикорозійних покриттів // Моделирование и оптимизация композитов. МОК материалы к международному семинару, по священному 80-летию В.А. Вознесенского, Одесса, 22-23 апреля-2014. – О.: Астропринт, 2014. – С. 133-136.

394. Бауман Е. В. Кинетика образования эмульсии в кавитационном диспергаторе битумно-эмульсионной установки [Текст] / Е. В. Бауман, И. В. Коц // Молодой ученый. — 2012. — №12. — С. 30-34.

395. Sergii Guzii, Pavel Krivenko, Iylizoveta Volynska. The role of cavitation treatment to improve the efficiency of inorganic protective coatings / Sbornik prednasek "Sanace betonivyh konstrukci, 2014". XXIV, mezinarodni sympozium, 22-23, kvetna 2014, Brno. Sanace 2014.- P. 176-182.

396. Вітенько Т.Н. Механізм та кінетичні закономірності інтенсифікуючої дії гідродинамічної кавітації у хіміко-технологічних процесах: автореф.

дис…..доктора техн. наук:05.17.08 – процеси й обладнання хімічної технології – Львів, 2010. – 36 с.

397. Федоткин И.М. О возможностях получения избыточной энергии при кавитации / И.М. Федоткин // Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. - №1. – 2009. – С. 3-11

398. Гузий С.Г. Способность к вспучиванию огнезащитных геоцементных покрытий после искусственного старения / С.Г. Гузий // “СтройПрофиль” - № 2(80). – 2010. – С. 108-110.

399. Гузий С.Г. Способность к вспучиванию огнезащитных геоцементных покрытий после искусственного старения / С.Г. Гузий // “СтройПрофиль” - № 3(81). – 2010. – С. 114-117.

400. Гузий С.Г. Изоляция промышленного оборудования теплоизоляционными покрытиями на основе геоцементов / С.Г. Гузий, Я. Манак // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.–техн. зб. – 2013. – № 47. – С. 89–93.

401. Гузий С.Г. Исследование распределения температур в экспериментальном теплоизоляционном геоцементном покрытии, нанесенном на верхнюю крышку форматора-вулканизатора / С.Г. Гузий // Междунар. научно-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности№», 16-17 апреля 2013 года: тез. докл. – Х.: Оригинал, 2013. – С. 97–98.

402. V. Petranek, S. Guzii, K. Sotiriadis, J. Manak Thermal insulation materials based geocement / 13 th International Scientific conference VSU’, 2–3 June 2013, Sofia, Bulgaria – IV–36–IV–43.

403. V. Petránek, S. Guzii, K. Sotiriadis, L. Nevřivová Study on the properties of geocement based thermal insulating materials for high temperature technical appliances / Proc. 2and International Conference on Energy and Environmental Protection, 20–21 April, 2013, Guilin, China / Advanced Materials Research Vols. 734–737 (2013) pp 2356–2359.

404. V. Petránek, S. Guzii, P. Kryvenko, A. Kravchenko, K. Sotiriadis A new thermal insulating material based on geocement / 2and Global Conference on Civil, Structural and Environmental Engineering (GCCSEE 2013) will take place in Shenzhen, China, September 28–29, 2013. Advanced Materials Research Vols. 838–841 (2014) pp 183–187.

405. Vít Petránek, Sergii Guzii, Pavlo Kryvenko, Konstantinos Sotiriadis, Jan Maňák Use of Thermal Insulating Perlite Composite Materials Based on Geocement to Protect Technological Equipment / 3rd International Conference on Energy, Environment and Sustainable Development (ICEED'2013), which will be held in Shinghai, China, on 12-13 November 2013 Advanced Materials Research Vols. 860-863 (2014) pp 1342–1345 © (2014) Trans Tech Publications, Switzerland doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.860–863.1342

406. S. Guzii, Yu. Tsapko The influence of modification of wood on the fire resistance of wooden structures / 13 th International Scientific conference VSU', 2-3 June 2013, Sofia, Bulgaria – IV–29–IV–35.

407. P.V. Kryvenko, S.G. Guziy "Aluminosilicate Coatings of Enhanced Heat and Corrosion Resistance". Applied Clay Science. Vol. 73. 2013: 65–70.

408. Молчадский, И.С. Пожар в помещении [Текст] / И.С. Молчадский. – М.: ФГУ ВНИИПО, 2005. – 456 с.

409. Проблема вторинного захисту дерев'яних конструкцій від вогню [С.Г. Гузій, А.В. Кравченко, Ю.В. Цапко, Б.О. Заборовець]. - Журнал Prof Build. - № 2-3 (5-6). – 2014. – С. 16-17.

410. Кравченко А.В. Вплив алюмінатних добавок на спучення геоцементного покриття для вогнезахисту деревини / А.В. Кравченко // Технологический аудит и резервы производства. Науч.-техн. журнал, 2014. - № 3/5(17). - С. 58-60

411. Исследование температурных полей при нагреве бетонов, защищенных вспучивающимся покрытием на основе геоцемента / [С.Г. Гузий, П.В. Кривенко, Л. Боднарова, Я. Валек] - Строительные материалы и изделия. - №1(84). - 2014. – С. 13-15.

412. Гузій С.Г. Геоцементні вогне- та теплоізоляційно стійкі покриття для деревини / С.Г. Гузій, П.В. Кривенко, А.В. Кравченко // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.-техн. зб. – 2014. - № 51. – С. 61-69.

413. P. Krivnko, H. Cao, L.Weng, E. Kavalerova Minerogical Apects of durable Geocement Matrix formation-role of Alkali / Advanced Materials Research Vols. 1004-1005 (2014) pp 1523-1530.

414. Krivenko P., Petropavlovsky O., Kavalerova E. Effect of metakaolin on changes in pH of the hardening geocement and its properties. Sbornik prispevku International seminar “Metakaolin’ 2014”, 20 Math, 2014. - Brno Czech Republic. - P. 22-30.

415. Цапко Ю.В. Дослідження механізму вогнестійкості деревини при модифікуванні просочувальними засобами / Ю.В. Цапко // Технологический аудит и резервы производства. Науч.-техн. журнал, 2014. - № 3/5(17). - С. 58-60

416. Удосконалення способу визначення вогнезахисних властивостей покриття та якості оброблення деревини / [Ю.В. Цапко, С.Г. Гузій, П.В. Кривенко, А.В. Кравченко] - Східно-Європейський журнал передових технологій. -№2/11(68). – 2014. – С. 40-43.

417. V. Petránek, S. Guzii, P. Kryvenko, A. Kravchenko, K. Sotiriadis. A new thermal insulating material based on geocement. Advanced Materials Research Vols. 838–841 (2014) pp 183–187.

418. Vít Petránek, Sergii Guzii, Pavlo Kryvenko, Konstantinos Sotiriadis, Jan Maňák. Use of Thermal Insulating Perlite Composite Materials Based on Geocement to Protect Technological Equipment. Advanced Materials Research Vols. 860-863 (2014) pp 1342–1345.

419. Petranek V., Krivenko P., Petropavlovsky O., Guzii S. Perlite Concrete Based on Alkali Activated Cements. Advanced Materials Research Vol. 897 (2014) pp 280-283.

420. Vít Petránek, Lenka Nevrivova, Dana Zezulova, Sergey Guziy. Thermal Insulating Materials for Energy Storage Application. Advanced Materials Research Vol. 911 (2014) pp 30-35.

421. Sergii Guzii, Pavlo Kryvenko, Vít Petránek, Konstantinos Sotiriadis, Svetlana Terenchuk. Thermal insulation materials for non-conventional energy / Energy-efficiency in Civil Engineering and Architecture. – The Collection of Proceedings. Issue No 6. KNUBA, Kyiv, 2014. Pp. -334-340.

422. Krivenko, Pavel V., Sergii Guzii, and Rudolf Hela. "The Influence of Cavitation Treatment on Nano Structuring of Alkali Aluminosilicate Binder for Intumescent Coatings." Materials Science Forum. Vol. 908 (2017) 63-70.

423. Sotiriadis, K., Guzii, S., Kumpová, I., Mácová, P., & Viani, A. "The Effect of Firing Temperature on the Composition and Microstructure of a Geocement-Based Binder of Sodium Water-Glass". In Solid State Phenomena. Vol. 267 (2017) 58-62.

424. Bodnarova, L., Guzii, S., Hela, R., Krivenko, P., & Vozniuk, G. Nano-Structured Alkaline Aluminosilicate Binder by Carbonate Mineral Addition. In Solid State Phenomena. Vol. 276 (2018) 192-197.

425. Tsapko, Y., Kyrycyok, V., Tsapko, A., Bondarenko, O., & Guzii, S. Increase of fire resistance of coating wood with adding mineral fillers. In MATEC Web of Conferences. Vol. 230 (2018) 02034.

Інформація про авторів



Кривенко Павло Васильович
Доктор технічних наук, професор.
Науково-дослідний інститут в'яжучих речовин і матеріалів
Київський національний університет будівництва і архітектури
Повітрофлотський просп., 31, м. Київ, Україна, 03037
E-mail: pavlo.kryvenko@gmail.com



Цапко Юрій Володимирович
Доктор технічних наук.
Науково-дослідний інститут в'яжучих речовин і матеріалів
Київський національний університет будівництва і архітектури
Повітрофлотський просп., 31, м. Київ, Україна, 03037
E-mail: juriyts@ukr.net



Гузій Сергій Григорович
Кандидат технічних наук.
Науково-дослідний інститут в'яжучих речовин і матеріалів
Київський національний університет будівництва і архітектури
Повітрофлотський просп., 31, м. Київ, Україна, 03037
E-mail: sguziy2@gmail.com

Для нотаток

Для нотаток

Підписано до друку 01.12.2018 р. Формат 60×84/16
Папір офсетний. Гарнітура Таймс Нью Роман. Друк цифровий.
Умов. друк. арк. 21,75. Тираж 300 прим. № 06м-2018.
Ціна договірна.

Видавництво та друкарня "Технологічний Центр"
Свідоцтво про внесення суб’єкта видавничої справи ДК № 4452 від 10.12.2012
Адреса: 61145, м. Харків, вул. Шатилова дача, 4